



NAZIONALE
BIBLIOTECA
VITT. EMANUELE
201
36 A
17
ROMA



13

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE,

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

CHIMIE ORGANIQUE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

TROISIÈME ÉDITION.

TOME DEUXIÈME.

PARIS,

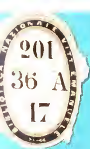
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1874


BIBLIOTECA NAZIONALE VITTORIO EMANUELE
201
36 A
17



TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE.

CHIMIE ORGANIQUE.


ΑΕΙ Ο ΘΕΟΣ ΓΕΩΜΕΤΡΕΙ

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

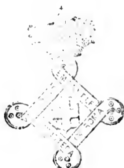
ÉLÉMENTAIRE,

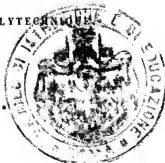
PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

CHIMIE ORGANIQUE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.





TROISIÈME ÉDITION.

TOME DEUXIÈME.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1874

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE QUATRIÈME.

Pages.

Généralités sur les phénols 1
Phénol benzinique 4
Appendice au phénol. Essence d'anis 17
Crésylols 19
Xylénols 21
Thymol 22
Naphtols 26
Méthanthrol 29

CHAPITRE CINQUIÈME.

Généralités sur les aldéhydes 30
Aldéhyde méthylique 34
Aldéhyde vinique. Modifications polymériques de l'aldéhyde .. 36
Appendice à l'aldéhyde. Chloral 46
Aldéhyde propylique 50
Aldéhyde butyrique 51
Aldéhyde valérique 53
Aldéhydes et œnanthylique caproïque .... 54 et 55
Aldéhyde allylique ou acroléine 58
Aldéhyde crotonique 61
Aldéhyde benzoïque. Essence d'amandes amères 64
Aldéhyde cuminique 70
Aldéhyde cinnamique 73

CHAPITRE SIXIÈME.

Acétones. Généralités 75
Acétone acétique 77
Alcool isopropylique 80
Action du chlore et du brome 81
Butyrone 87
Acétone caproïque. Essence de rue 88
Benzophénone 89
Acétones mixtes. Méthylbenzoïle 92

CHAPITRE SEPTIÈME.

Pages.
Acides volatils dérivés des alcools par oxydation.............. 94
Généralités. *Série grasse*.................................. 94
Acide formique.. 98
Acide acétique.. 102
Préparation de l'acide acétique dans les arts.................. 114
Acétates.. 118
Acides propionique et butyrique...................... 124 et 125
Acide isobutyrique.. 129
Acide valérique... 130
Acide caproïque et œnanthylique...................... 134 et 135
Acide caprylique ou octylique................................ 137
Acide pélargonique ou nonylique.............................. 138
Acide caprique ou décylique.................................. 139
Acides laurique et myristique........................ 140 et 141
Acides éthalique et margarique............................... 142
Acide stéarique... 144
Série acétylénique. Acide acrylique.......................... 147
Acide crotonique.. 149
Acide angélique... 151
Acides oléique et élaïdique.......................... 153 et 154
Acides sorbique et parasorbique.............................. 157
Série aromatique. Acide benzoïque............................ 161
Production synthétique de l'acide benzoïque.................. 162
Acides nitrobenzoïque et *binitrobenzoïque*..................... 167
Acides azobenzoïque et hydrazobenzoïque...................... 169
Acide nitrodracylique....................................... 170
Acide toluique.. 171
Acides cuminique et cinnamique...................... 174 et 176

CHAPITRE HUITIÈME.

Radicaux des acides monobasiques............................ 180
Dibutyryle et dibenzoïle..................................... 181
Anhydrides des acides monobasiques.......................... 183
Anhydride acétique.. 187
Anhydride benzoïque... 188
Peroxydes des radicaux d'acides. Peroxyde d'acétyle.......... 189
Peroxyde de butyryle.. 189
Peroxyde de benzoïle.. 190

CHAPITRE NEUVIÈME.

Acides amidés dérivés des acides monobasiques................ 191
Glycocolles... 191
Glycocolle ou acide acétamique............................... 195

Pages.
Alanine ou acide propionamique........................ ... 198
Leucine ou acide caproamique.............................. 199
Glycocolles aromatiques. Acide amidobenzoïque.............. 203
Acide amidodracylique.................................. 206
Acide amidocuminique................................... 207

CHAPITRE DIXIÈME.

Alcools diatomiques ou glycols................................. 209
Glycol méthylénique.. 214
Glycol vinique.. 215
Mode de production. Préparation.......................... 216
Action des hydracides sur le glycol......................... 220
Action des oxacides sur le glycol............................ 222
Oxyde d'éthylène.. 233
Alcools polyéthyléniques..................................... 234
Dioxyéthylène et glyoxal............................ 237 et 238
Propylglycol.. 239
Butylglycol et amylglycol............................ 242 et 243
Glycol octylique... 244
Glycols aromatiques. Glycols tollylénique et stilbénique. 246 et 248

CHAPITRE ONZIÈME.

Phénols diatomiques. Généralités........................... 250
Pyrocatéchine.. 251
Résorcine... 252
Hydroquinone.. 254
Orcine... 255
Appendice aux phénols diatomiques.
Hydrure de salicyle.. 261
Coumarine.. 264
Hydrure d'anisyle et alcool anisique........................ 268
Huile de girofle ou eugénol.................................... 271

CHAPITRE DOUZIÈME.

Acides monobasiques se rattachant aux glycols. Généralités..... 275
Premier groupe. Acide glycolique.............................. 279
Acide lactique.. 282
Étude de ses divers modes de formation..................... 283
Préparation... 283
Acides acéto et benzolactique................................. 289
Acides sarcolactique et hydracrylique................ 290 et 291
Acides oxybutyriques... 293
Acide leucique... 295
Deuxième groupe. Acide oxybenzoïque........................ 297
Acide paroxybenzoïque....................................... 299

Pages.
Acide salicylique.. 30
Acide méthylsalicylique.................................... 305
Acide anisique... 306
Acide vanillique... 308
Acide phlorétique.. 310
Acides oxycuminique et thymotique.................. 311 et 312

CHAPITRE TREIZIÈME.

Acides diatomiques et bibasiques se rattachant aux glycols... 313
Acide oxalique... 314
Oxalates. Action de la chaleur. Oxalates d'ammoniaque. Action de la chaleur. Oxamide et acide oxamique................. 320
Acide malonique.. 323
Acide succinique... 324
Acides adipique et pimélique............................... 327
Acides subérique et sébacique...................... 330 et 332
Acides phtalique, isophtalique et téréphtalique......... 335 et 337

CHAPITRE QUATORZIÈME.

Acides pyrogénés.. 339
Acide malique.. 341
Acides maléique et paramaléique....................... 345
Acide tartrique.. 348
Acide paratartrique ou racémique........................... 356
Acides pyrotartrique et pyruvique.......................... 357
Acide citrique... 360
Acide aconitique...... 364
Acides itaconique et citraconique.................. 365 et 337
Acide mésaconique.. 369
Acide mucique.. 370
Acide pyromucique et furfurol...................... 373 et 375
Acide méconique.. 376
Acides coménique et pyrocoménique.......................... 378
Acide quinique et quinone.......................... 380 et 383
Acides protocatéchique et gallique................. 385 et 386
Acide tannique ou tannin................................... 389
Acide opianique.. 392
Acide oxuvitique... 395

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ADDITIONS ET CORRECTIONS.

Page 2, dans l'équation qui suit la ligne 30,

à la place de $S^2O^4, 2KO^2$, lire $S^2O^4, 2KO$.

Page 7, ligne 1, après ces mots, lorsqu'on la chauffe en vases clos, ajouter, avec de l'ammoniaque.

Page 15, dans l'équation qui suit la ligne 1,

au lieu de $C^2AzC^{12}H^6$, lire $C^2Az, C^{12}H^5$.

Page 20, ligne 22, au lieu de protocatéchique, lire pyrocatéchique.

Page 50, ligne 13, au lieu de précipiter le chlorure d'argent, lire de former dans les sels d'argent un précipité de chlorure.

Page 70, équation 3ᵉ, ligne 12, au lieu de

$3(C^{14}H^8O^2) + AzH^3$, lire $3(C^{14}H^8O^2) + 2AzH^3$.

Page 85, ligne 17, lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange, etc., lire un mélange d'acétone et d'acides, etc.

Page 101, après avoir parlé de l'action des réactifs sur l'acide formique, ajouter la suivante, signalée tout récemment par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

Le rhodium, l'iridium et le ruthénium, à l'état de poudres métalliques très-divisées, telles qu'on les obtient en précipitant leurs dissolutions par de l'alcool, jouissent de la propriété de dédoubler l'acide formique à une température à peine supérieure à la température ordinaire, en un mélange d'acide carbonique et d'hydrogène à volumes égaux, avec dégagement de chaleur. Quand l'action s'affaiblit, on n'a qu'à laver et à sécher la poudre métallique au contact de l'air pour voir le phénomène se reproduire avec son intensité primitive.

Page 102, ligne 1, au lieu d'une température à 200 degrés, lire une température de 200 degrés.

Page 110, ligne 29, au lieu de plusieurs centaines de mètres, lire plusieurs centimètres.

Page 117, ligne 17, à l'occasion de la préparation de l'acide acétique cristallisable, ajouter : On peut obtenir ce produit très-pur et en quantités considérables en partant du diacétate de potasse qui se dédouble, sous l'influence d'une température un peu supérieure à 200 degrés, en acétate neutre et acide monohydraté.

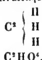
A cet effet, on chauffe de l'acétate de potasse avec un léger excès d'acide acétique ordinaire; le sel en fixe 1 molécule et perd, sous l'influence de la chaleur, l'excès d'acide et d'eau se transformant de la sorte en sel anhydre. Quand la concentration est arrivée à ce point, on change de récipient et l'on distille. On recueille alors de l'acide cristallisable parfaitement pur. Il faut avoir soin de ne pas élever la température au-dessus de 300 degrés, afin d'éviter la formation de produits empyreumatiques.

Page 97, après les généralités sur les acides de la série grasse, ajouter on peut les faire dériver des acides formique et acétique.

Acide formique.



Ac. acétique.

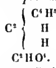


le premier en étant le prototype et le second le premier terme.

Ces deux acides ne sauraient avoir d'isomères. Il en est de même de l'acide propionique, soit qu'on le considère comme de l'acide éthylformique ou de l'acide méthylacétique, les radicaux éthyle et méthyle n'admettant pas d'isomères. Tous les autres termes de la série présentent des cas d'isomérie d'autant plus nombreux qu'ils y occupent un rang plus élevé.

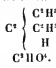
C'est ainsi qu'on connaît deux isomères de l'acide butyrique :

Dérivé primaire.



Acide éthylacétique ou butyrique de fermentation.

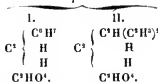
Dérivé secondaire.



Acide diméthylacétique ou isobutyrique.

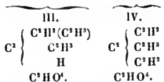
On conçoit l'existence de quatre acides valériques :

Dérivés primaires.



Ac. orthopropylacétique. Ac. isopropylacétique.

Dérivé secondaire. *Dérivé tertiaire.*



Ac. éthylméthylacétique. Ac. triméthylacétique.

La production du troisième terme de cette série vient d'être réalisée par M. G. Chancel, en partant de l'acétone mixte obtenue par la distillation d'un mélange à équivalents égaux de propionate et d'acétate de chaux, laquelle n'est autre que l'*éthylméthylacétone*



$$C^8H^8O^2 = C^4H^5(C^2O^2)C^2H^3.$$

En hydrogénant en effet cette acétone, on obtient un alcool secondaire qu'on transforme successivement en iodure, puis en cyanure. Il suffit alors de saponifier ce dernier pour obtenir l'acide *méthyléthylacétique*.

Pareillement on peut imaginer l'existence de huit acides caproïques isomères, quatre primaires, trois secondaires et un tertiaire. On n'en connaissait que trois. M. G. Chancel vient de réaliser la formation d'un quatrième en partant de la *propylméthylacétone* et la soumettant à la série de réactions qui lui ont permis de faire dériver l'acide éthylméthylacétique de l'éthylméthylacétone.

Page 129, ligne 9, au lieu de avec de l'acide sulfhydrique, lire avec de l'acide sulfurique.

Page 162, ligne 31, aux procédés indiqués pour la préparation de l'acide benzoïque, ajouter le suivant, dont on fait usage aujourd'hui dans les fabriques pour l'obtenir sur une grande échelle.

On oxyde au moyen de l'acide nitrique étendu le chlorure de benzyle obtenu par l'action du chlore sur les vapeurs de toluène. Les matières, introduites dans de grands ballons communiquant avec un appareil à reflux, sont maintenues à l'ébullition pendant un temps convenable. Dans ces circonstances, le chlorure de benzyle se convertit en acide benzoïque et hydrure de benzoïle qui se transforme lui-même ultérieurement en ce dernier acide. Les produits supérieurs de la chloruration du toluène opérée à chaud fournissent également de l'acide benzoïque d'après MM. Grimaux et Ch. Lauth, lorsqu'on les oxyde, soit par l'acide azotique, soit par l'azotate de plomb.

Page 169, ligne 29, à la place de des 4 équivalents d'hydrogène qui entrent, etc., lire des 4 équivalents d'oxygène qui...

Page 214, ligne 1, au lieu de le premier groupe de cette, etc., lire le premier terme de cette, etc.

Page 215, à la place de l'équation



$$C^4H^5, HO = C^4H^6O^2, \quad \text{mettre} \quad C^4H^5, HO^2 = C^4H^6O^2.$$

Page 242, après l'équation $C^6H^8O^4 = \ldots$, placer le paragraphe suivant relatif au *propylglycol* normal :

M. Reboul vient de se procurer le propylglycol normal en chauffant le bromure de propylène normal, dont on lui doit la découverte,



$$C^2H^2Br,\ C^2H^2,\ C^2H^2Br,$$

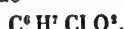
avec une solution alcoolique d'acétate de potasse. Le propylglycol diacétique qui résulte de l'action réciproque de ces deux corps, étant saponifié par l'hydrate de baryte, fournit un produit qui, soumis à des distillations fractionnées, permet d'obtenir le propylglycol normal.

C'est un liquide incolore, très-épais, de saveur sucrée, dont la densité est de 1,053 à 19 degrés. Il bout d'une manière constante à 216 degrés.

Il existe donc entre le point d'ébullition de ce corps et de son homologue inférieur une différence de 19 degrés, qui est sensiblement la même que celle qu'on observe entre l'alcool propylique normal et l'alcool vinique.

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

Traité par l'acide chlorhydrique en vase clos, il donne une monochlorhydrine propylénique



$$C^6H^7ClO^2,$$

laquelle s'attaque assez vivement au contact de la potasse solide en engendrant de l'oxyde de propylène, bouillant vers 50 degrés, du dioxypropylène et des alcools polypropyléniques.

Page 244, ligne 15, après on obtient un liquide incolore, etc., ajouter dont on doit la découverte à M. Ph. de Clermont.

Page 256, lignes 34 et 35, au lieu de 185 et 190 degrés, lire 285 et 290 degrés.

Page 259, première équation, au lieu de $C^{14}H^7I^3O^4$, lire $C^{14}H^7IO^4$.

Page 281, ligne 3, au lieu de par un contact d'acide, lire par un courant d'acide.

Page 291, première équation, au lieu de



$C^4H^5NaO^6$ (Sarcolactate de soude), lire $C^6H^5NaO^6$ (Sarcolactate de soude).

Page 321, équation 2, au lieu de acide oxamide, lire acide oxamique.

Page 322, ligne 22, après le traitement par l'eau et l'éther, ajoutez le composé.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE

CHIMIE ORGANIQUE.

CHAPITRE IV.

PHÉNOLS.

Mode de génération de ces composés. — Étude détaillée du phénol normal. Préparation. — Action du chlore, du brome, de l'acide nitrique. — Acide picrique ou trinitrophénique. Action du chlore et du chlorure de chaux sur cet acide. — Chloropicrine. — Acides sulfophéniques. — Combinaisons définies de l'acide picrique avec les hydrocarbures. — Phénates de méthyle, d'éthyle. — Éthers du phénol. — Appendice aux phénols. Essence d'anis ou anéthol. — Examen rapide des homologues supérieurs du phénol. — Crésylol. — Xylénol. — Thymol. Phénols se rapportant à d'autres hydrocarbures que ceux de la série aromatique. — Phénols se rattachant à la naphtaline ou naphtols. Phénols se rattachant au méthanthrène. Méthanthrol, etc.

Composés de la forme $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

PHÉNOLS.

§ 383. Comme appendice à l'histoire des alcools et avant d'aborder l'étude des produits auxquels ils donnent naissance lorsqu'ils sont soumis à des influences oxydantes, je me propose de vous entretenir d'un groupe de composés qu'on peut engendrer

par des méthodes analogues à celles que je vous ai fait connaître pour la formation de ces alcools et qui présentent avec eux un certain nombre de propriétés communes.

On ne connaît jusqu'à présent aucun représentant de ce groupe se rattachant aux quatre premières familles d'hydrocarbures. A partir de la cinquième, au contraire, nous voyons un grand nombre de ces binaires engendrer à la fois des composés dont les fonctions sont entièrement analogues à celles des alcools que nous avons étudiés dans le Chapitre précédent et d'autres produits de composition identique, mais doués d'une physionomie toute spéciale, dont l'étude fera l'objet de ce Chapitre.

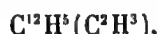
Nous désignerons ces composés intéressants, qui remplissent la double fonction d'alcool et d'acide, sous le nom de *phénols*, en raison des analogies qu'ils présentent avec le *phénol* extrait des huiles lourdes de goudron de houille, qu'on en peut considérer comme le type. C'est pour cette raison que nous examinerons ce dernier avec quelques détails, tant pour l'intérêt qu'il présente au point de vue spéculatif que pour l'importance de ses applications. En ce qui concerne ses homologues, dont les propriétés sont exactement semblables, et qu'en raison de leur moindre abondance l'industrie n'a pas encore utilisés, nous ne nous en occuperons que d'une manière très-sommaire.

Ces composés, qu'on rencontre tout formés dans l'huile lourde de goudron de houille, se rattachent aux hydrocarbures du groupe de la benzine, dont on peut les faire dériver à l'aide d'une réaction simple que nous avons signalée §§ 105 et 115, lorsque nous avons traité de ces hydrocarbures. Celle-ci consiste à chauffer entre 250 et 300 degrés, avec un excès de potasse caustique, les acides sulfoconjugués auxquels ces hydrocarbures donnent naissance par leur contact avec l'acide sulfurique. En effet, on a

$$C^{2m}H^{2m-6},S^2O^6 + 2(KHO^2) = S^2O^4 2KO^2 + H^2O^2 + C^{2m}H^{2m-6}O^2.$$

L'isomérie qu'ils présentent avec les alcools aromatiques peut s'expliquer facilement : elle dépend de la position qu'occupait dans l'hydrocarbure la molécule d'hydrogène à laquelle s'est substitué l'hydroxyle. La substitution s'effectue-t-elle dans le radical alcool, on obtient un alcool aromatique; dans le cas contraire,

on obtient un phénol. C'est ainsi qu'en prenant comme cas particulier le toluène



$$C^{12}H^5(C^2H^3),$$

nous aurons, en substituant HO^2 à H dans le radical C^2H^3 le composé



$$C^{12}H^5(C^2H^2, HO^2), \quad \text{alcool benzylique,}$$

tandis qu'en opérant la même substitution dans le radical phényle, nous aurons



$$C^{12}H^4HO^2(C^2H^3), \quad \text{crésol.}$$

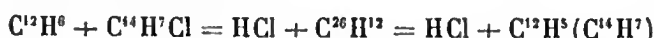
De même qu'on connaît des alcools di et triatomiques, de même on connaît des phénols di et triatomiques.

Nous ne nous occuperons ici que des phénols monoatomiques correspondant aux alcools monoatomiques étudiés dans le Chapitre précédent. Ces composés ne fournissent ni aldéhydes ni acides correspondants, à la manière des alcools proprement dits. Ils ne se dédoublent pas non plus, à la manière de ces derniers, en hydrocarbures et en eau, sous l'influence d'agents de déshydratation; par contre et par opposition avec les alcools ordinaires, ils peuvent échanger, par substitution régulière, une partie de leur hydrogène contre du chlore, du brome, de la vapeur nitreuse, etc.

On constate parmi les phénols monoatomiques des cas d'isomérie des plus curieux : tandis qu'on ne connaît qu'un seul phénol, on connaît au moins deux crésylols, et l'on peut prévoir l'existence d'isoméries plus nombreuses chez les homologues supérieurs.

De même qu'en faisant agir de la poudre de zinc sur un mélange de benzine et d'un autre hydrocarbure dans lequel une molécule d'hydrogène a été remplacée par une molécule de chlore on peut obtenir un hydrocarbure nouveau, de même, en remplaçant la benzine par le phénol dans l'expérience précédente, on peut obtenir un nouveau phénol, ainsi que l'a démontré M. Paterno.

Les équations suivantes rendent parfaitement compte de ces deux réactions parallèles :



$$C^{12}H^6 + C^{14}H^7Cl = HCl + C^{26}H^{12} = HCl + C^{12}H^5(C^{14}H^7)$$



$$C^{12}H^6O^2 + C^{14}H^7Cl = HCl + C^{26}H^{12}O^2 = HCl + C^{12}H^5(C^{14}H^7)O^2.$$

HYDRATE DE PHÉNYLE OU PHÉNOL. (Éq. = 94.)

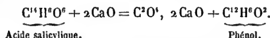
§ 384. A la benzine vient se rattacher un corps qu'on rencontre, comme elle, parmi les produits de la distillation du goudron de houille et qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus.

Obtenu d'abord par Runge à l'état impur et désigné par lui sous le nom d'*acide carbolique*, ce produit fut étudié postérieurement, avec un très-grand soin, par Laurent, qui le désigna sous le nom d'*hydrate de phényle*, nom qui fut changé plus tard en celui d'*acide phénique* et finalement de *phénol*. Pour l'extraire des huiles lourdes du goudron de houille, Laurent agitait la portion de cette huile qui bout entre 175 et 190 degrés avec une dissolution concentrée de potasse caustique. Le phénol s'unit, en effet, à la matière alcaline avec laquelle il forme une combinaison cristalline que l'eau dissout facilement. Si donc, après avoir agité pendant quelque temps la matière huileuse avec la potasse, on la traite par l'eau, l'huile neutre se sépare, tandis que l'huile acide reste entièrement dissoute. En siphonant la liqueur aqueuse et la décomposant par un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare du phénol brut que l'on purifie par des lavages à l'eau, puis par la distillation.

M. Bobeuf, à qui l'on doit des observations intéressantes, au point de vue pratique, sur le phénol, a fait connaître une méthode fort simple, qui permet d'extraire directement cette substance des huiles brutes de goudron de houille, sans avoir préalablement recours à la distillation. Celle-ci consiste à agiter ces huiles avec une lessive concentrée de soude caustique, qui dissout la totalité du phénol ainsi que quelques autres huiles acides, puis, après avoir siphoné la liqueur alcaline éclaircie, à y verser de l'eau de manière à la ramener à une densité de 10 degrés de l'aréomètre Baumé. Une grande quantité d'huile brune se sépare et vient nager à la surface. La liqueur alcaline éclaircie, ne se troublant plus après décantation par des additions d'eau successives, est alors décomposée, comme précédemment, par l'acide chlorhydrique qui met le phénol en liberté. On purifie ce dernier

par la rectification. Quant aux huiles légères qui surnagent la première dissolution des huiles brutes dans la soude caustique, on les lave, puis on les soumet à des distillations fractionnées. On obtient ainsi des produits très-limpides qu'on consomme dans les arts, soit pour les besoins de l'éclairage, soit pour détacher les étoffes.

On obtient le phénol dans un état de pureté parfaite, en soumettant à la distillation un mélange d'acide salicylique et de chaux vive avec la précaution d'employer l'acide en excès. En effet, on a



$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + 2CaO = C^2O^4,\ 2CaO + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}}.$$

On peut encore obtenir le phénol par l'action réciproque du chlorure de phényle et des alcalis caustiques. Le chlorure de phényle ou la benzine monochlorée, qui n'exercent aucune action sur la potasse et la soude même à 200 et 225 degrés, agit sur ces alcalis lorsqu'on porte la température à 320 degrés environ. On constate, en effet, la transformation complète de ce corps en phénol, lorsqu'on le chauffe en vase clos à cette température avec une solution aqueuse très-concentrée de soude caustique.

Cette réaction, qu'on doit à MM. Dusart et Bardy, se trouve beaucoup facilitée par la substitution du bromure ou de l'iodure de phényle au chlorure.

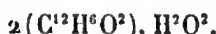
§ 385. A l'état de pureté, le phénol est solide, incolore, cristallisé en longues aiguilles. Il fond vers 35 degrés et bout entre 187 et 188 degrés; sa densité est de 1,065 à + 18°. Suivant M. Lowe, le phénol parfaitement pur fondrait à 42 degrés et son point d'ébullition serait un peu inférieur à 187 degrés. Le point de fusion plus bas et la température plus élevée d'ébullition du phénol purifié qu'on trouve dans le commerce tiendraient, suivant cet industriel, à la présence d'une petite quantité de crésol. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré le dissolvent en toute proportion.

Le phénol blanchit l'épiderme et détermine la coagulation de l'albumine. Il empêche les organismes inférieurs de se dévelop-

per, et préserve par suite les substances animales de la putréfaction.

On l'emploie avec succès pour le pansement des plaies, ainsi que dans le traitement d'un grand nombre de maladies de la peau. En s'unissant aux matières animales, avec lesquelles il forme des combinaisons insolubles, il en arrête la putréfaction et détruit l'odeur fétide qui résulte de leur décomposition. De là son emploi soit à l'état de dissolution dans l'eau, soit à l'état de *phénol sodique* dans les salles d'hôpitaux, de dissection, les morgues, etc.

Exposé au contact de l'air, il en absorbe peu à peu l'humidité et se liquéfie ; tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on l'abandonne dans des flacons mal bouchés. En agitant 4 parties de phénol avec 1 partie d'eau et abandonnant pendant quelque temps le mélange à la température de 4 degrés, M. Calvert a obtenu un hydrate parfaitement défini, cristallisant en prismes à six pans, fusibles à 16 degrés, dont la composition est représentée par la formule



$$2(C^{12}H^6O^2), H^2O^2.$$

Chauffé à 100 degrés, cet hydrate commence à se détruire ; la décomposition est complète lorsque le thermomètre atteint 187 degrés.

Les vapeurs de phénol ne se décomposent qu'en faible proportion lorsqu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. On constate, dans ces circonstances, la formation d'une petite quantité de naphtaline.

Chauffé en vase clos à 280 degrés avec 10 parties d'une solution concentrée d'acide iodhydrique, le phénol donne, suivant M. Berthelot, naissance à de la benzine. En faisant intervenir une plus grande quantité de cet acide, on obtient finalement de l'hydrure d'hexyle.

La potasse et la soude en solutions aqueuses dissolvent le phénol, avec lequel elles forment des combinaisons peu stables.

L'ammoniaque dissout également le phénol sans contracter avec lui de combinaison. La dissolution abandonnée au contact de l'air abandonne rapidement toute son ammoniaque. Contrairement à l'assertion de Laurent, le phénol ne donnerait pas d'a-

niline lorsqu'on le chauffe en vase clos, même à la température de 300 degrés.

La vapeur du phénol perd son oxygène au contact de la poudre de zinc chauffée, et se change en benzine.

L'oxygène naissant attaque le phénol.

§ 386. En échangeant 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents d'oxygène, le phénol devrait se changer en *quinone*



$$C^{12}H^{4}O^{4}.$$

Jusqu'à présent, aucun des agents d'oxydation employés n'a permis de réaliser cette transformation. Néanmoins l'action de l'acide chromique sur le phénol fournit un produit défini qu'on peut considérer comme une combinaison de phénol et de quinone, et que pour cette raison M. Wickelhaus, à qui l'on en doit la découverte, a désigné sous le nom de *phénoquinone*.

Cette substance, qui fond à 71 degrés et qui se sépare de sa dissolution dans l'éther sous la forme d'une masse cristalline rouge, sublimable en larges aiguilles, est représentée par la formule



$$C^{36}H^{14}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4}, 2(C^{12}H^{5}O^{2}).$$

Les acides et les alcalis dédoublent ce corps en phénol et quinone. Inversement on reproduit ce corps en chauffant directement du phénol et de la quinone sans l'intervention d'aucun agent oxydant. L'analyse et la synthèse sont donc ici d'accord pour confirmer la constitution qui lui a été assignée.

§ 387. Le chlore et le brome attaquent énergiquement le phénol en donnant naissance à de nombreux produits de substitution que nous allons décrire très-sommairement.

Lorsqu'on fait passer pendant quelques heures un courant très-lent de chlore dans du phénol refroidi, il se sépare des cristaux qui, après purification, fondent à 40 degrés et distillent vers 220 degrés. Ce composé, qui se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et les dissolutions alcalines, est le *monochlorophénol*



$$C^{12}H^{5}ClO^{2}.$$

L'acide azotique ordinaire agit vivement sur ce produit à l'aide

de la chaleur et donne un dérivé nitré



$$C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}O^{2}.$$

En faisant passer un courant de chlore sec dans du phénol non refroidi, jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit des $\frac{2}{5}$ environ, on obtient un nouveau produit isomère du précédent. Traité par l'acide azotique, ce composé donne deux dérivés par substitution, distincts suivant la densité de l'acide et la durée du contact. Ces dérivés sont représentés par les formules



$$C^{12}H^{4}Cl(AzO^{4})O^{2} \quad \text{et} \quad C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2}O^{2}.$$

On connaît pareillement deux dérivés bichlorés du phénol représentés par la formule



$$C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{2}.$$

En continuant l'action du chlore sur le phénol, on obtient deux produits de substitution plus avancés, savoir : le *trichlorophénol*



$$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$$

et le *pentachlorophénol*



$$C^{12}HCl^{5}O^{2}.$$

Ces différents dérivés chlorés s'unissent aux bases avec lesquelles ils forment des composés parfaitement définis à la manière du phénol; ils donnent pareillement naissance à des éthers.

Le brome donne avec le phénol une série de dérivés par substitution qui correspondent aux dérivés chlorés.

Leur composition est représentée par les formules

$C^{12}H^{5}BrO^{2}$..........	Monobromophénol,
$C^{12}H^{4}Br^{2}O^{2}$.........	Dibromophénol,
$C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2}$.........	Tribromophénol,
$C^{12}H^{2}Br^{4}O^{2}$.........	Tétrabromophénol,
$C^{12}HBr^{5}O^{2}$..........	Pentabromophénol.

L'iode engendre, de même que le chlore, divers produits de substitution, mais ces derniers ne s'obtiennent pas par voie directe à la manière des précédents. On connaît trois *phénols mono-iodés*

isomères, qu'on désigne sous les noms d'*ortho-iodophénol*, de *para-iodophénol* et de *méta-iodophénol*.

Chauffés avec de la potasse fondue, ces trois composés engendrent, en échangeant leur iode contre le résidu HO^2, trois combinaisons oxygénées isomères, savoir : le premier, l'*hydroquinone;* le deuxième, la *résorcine* et le troisième la *pyrocatéchine*.

Indépendamment de ces composés, représentés par la formule



$$C^{12}H^5IO^2,$$

on connaît un *di-iodophénol*



$$C^{12}H^4I^2O^2$$

et un *tri-iodophénol*



$$C^{12}H^3I^3O^2.$$

§ 388. L'acide nitrique donne pareillement naissance à des résultats pleins d'intérêt dans son contact avec le phénol. Lorsqu'on mêle par petites portions à la fois du phénol et de l'acide nitrique concentrés fortement refroidis à l'aide d'un mélange de glace et de sel, l'action s'accomplit lentement. Si l'on introduit le mélange avec de l'eau dans une cornue, puis qu'on distille, on recueille dans le récipient d'abord de l'eau mêlée d'acide nitrique et de phénol, puis des gouttelettes huileuses qui se solidifient promptement.

Ce produit, dissous dans l'alcool ou l'éther, s'en sépare par évaporation sous la forme de longs prismes de couleur jaune pâle, dont l'odeur est suave, la saveur sucrée et aromatique. Cette substance, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{12}H^5(AzO^4)O^2,$$

constitue donc le *phénol mononitré*.

Si, lorsque l'eau n'entraîne plus à la distillation de gouttelettes huileuses, on examine le résidu, on y trouve une matière huileuse qui se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline. Ce produit dissous dans l'éther, après purification, se sépare de ce dissolvant par l'évaporation, tantôt sous la forme d'aiguilles incolores déliées et brillantes, tantôt sous la forme

de cristaux volumineux, d'un aspect gras et de couleur jaune rougeâtre.

Ce produit, dont la composition est identique à celle du précédent, en diffère par un certain nombre de propriétés; ainsi, tandis que le précédent fond à 45 degrés, celui-ci n'entre en fusion qu'à 110 degrés. Leur forme cristalline est en outre entièrement différente.

Enfin, tandis que ce dernier, que nous désignerons, pour représenter cette isomérie, sous le nom d'*isonitrophénol*, se transforme sous des influences réductrices en un dérivé amidé que l'oxydation convertit en hydroquinone, rien de semblable ne se produit avec le premier.

Une action plus prolongée de l'acide nitrique sur le phénol donne naissance à l'élimination d'une seconde molécule d'hydrogène qui se trouve remplacée par une molécule de vapeur nitreuse. En se plaçant dans des conditions particulières, qu'il serait trop long de développer, on peut se procurer deux *dinitrophénols* isomériques, représentés par la formule



$$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2,$$

qui tous deux forment avec les bases des combinaisons parfaitement définies.

En remplaçant dans le phénol une troisième molécule d'hydrogène par de la vapeur hypoazotique, on obtient un dernier produit



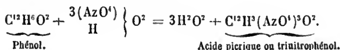
$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

connu depuis longtemps sous les noms d'*acide picrique*, d'*acide carbazotique*, d'*amer de Welter*. Obtenu pour la première fois par Haussmann, à la fin du dernier siècle, par l'action de l'acide azotique sur l'indigo, cet acide fut préparé postérieurement par Welter en faisant agir l'acide azotique concentré sur la soie. La nature de ce produit, longtemps méconnue, fut soupçonnée par M. Chevreul qui, dans un travail important sur cet acide et quelques-uns de ses sels, admit, pour expliquer les propriétés explosives de ces composés, l'existence d'un oxacide de l'azote dans leur molécule. Il suffit pour s'en convaincre de lire les lignes suivantes extraites de son travail :

« Les faits qui suivent et ceux que je me propose d'étudier feront voir qu'il est plus naturel de regarder l'*amer* comme une combinaison d'acide azotique que comme une substance immédiatement formée d'oxygène, d'hydrogène, de carbone et d'azote à la manière de l'albumine. »

Cette hypothèse, qu'il confirma par l'observation d'un dégagement de vapeurs nitreuses, lorsqu'on fait détoner l'acide libre dans des boules de verre, permettait en effet d'expliquer les propriétés explosives de l'acide picrique et des picrates, ces produits renfermant tout à la fois des corps très-combustibles, hydrogène et carbone, ainsi qu'un corps très-comburant, l'oxygène, lesquels, par leur union mutuelle, donnent naissance à des composés gazeux ou volatils que la chaleur produite par la réaction dilate brusquement.

Le mode de production de cette substance au moyen de l'action réciproque de l'acide azotique et du phénol, observé par Laurent, est venu jeter le jour le plus vif sur sa constitution. L'acide picrique n'est donc que du *trinitrophénol*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + \left.\begin{matrix} 3(AzO^4) \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 3H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2}_{\text{Acide picrique ou trinitrophénol.}}.$$

En raison de l'importance de ce produit et des applications dont il est susceptible, nous l'étudierons d'une manière plus détaillée que les dérivés nitrés qui le précèdent.

Contrairement à ce qu'on observe à l'égard des produits précédents, on ne connaît jusqu'ici qu'un seul phénol trinitrique.

§ 389. L'acide picrique se présente généralement sous la forme de lamelles rectangulaires, d'un jaune clair, douées de beaucoup d'éclat. Il se sépare de ses dissolutions par une évaporation très-lente, en prismes orthorhombiques à six pans très-volumineux. Il possède une saveur très-amère : c'est de cette propriété qu'il tire son nom. Il fond à 122°,5, et présente alors l'aspect d'une huile jaune qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Lorsqu'on le chauffe en quantités très-faibles, avec

de grandes précautions, on peut en opérer la sublimation ; chauffé brusquement, il détone en donnant naissance à des gaz nombreux et laissant du charbon pour résidu.

Sa solubilité dans l'eau croît, d'une manière assez notable, avec l'élévation de la température. La dissolution, dont la couleur est d'un jaune plus intense que celle des cristaux, colore fortement en jaune soit la peau, soit les divers tissus animaux. De nombreux lavages à l'eau n'enlèvent pas la couleur : aussi l'acide picrique constitue-t-il une matière tinctoriale précieuse.

L'alcool et l'éther dissolvent facilement l'acide picrique. L'acide azotique le dissout également en assez forte proportion.

Le chlore, le chlorure de chaux, ainsi qu'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le transforment en *chloranile* et *chloropicrine ;* le brome et le bromure de chaux donnent naissance à des dérivés bromés analogues. Les agents réducteurs fournissent, par leur contact avec l'acide picrique, des résultats qui varient avec leur nature. C'est ainsi que le sulfhydrate d'ammoniaque et le mélange de chaux et des sels de protoxyde de fer donnent naissance à l'*acide picramique* ou *amidophénique dinitré*, composé qui ne diffère de l'acide picrique qu'en ce que 1 des 3 équivalents de vapeur nitreuse qu'il renferme est remplacé par 1 équivalent d'amidogène. Le sulfhydrate d'ammoniaque est-il en excès, 2 équivalents de vapeur nitreuse sont remplacés par 2 équivalents d'amidogène, et l'on obtient l'*acide amidophénique mononitré*. Fait-on intervenir un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, on obtient un dernier composé dans lequel les 3 équivalents de vapeur nitreuse sont remplacés par 3 équivalents d'amidogène. C'est la *picramine* ou *triamidophénol*. Enfin emploie-t-on le cyanure de potassium comme agent de réduction, on obtient le sel de potassium d'un acide désigné sous le nom d'*acide isopurpurique*, en raison de la belle couleur rouge pourprée que présentent ses combinaisons. La dissolution de ce sel abandonnée à l'évaporation se recouvre d'une couche cristalline de couleur mordorée, tandis qu'il se dépose de petits cristaux d'un beau rouge qui par réflexion présentent une couleur verte.

On ne saurait isoler l'acide isopurpurique, ce dernier se dé-

truisant dès qu'on fait agir un acide minéral soit sur la dissolution, soit sur les cristaux.

Les isopurpurates détonent par le choc avec une extrême violence.

Leur belle couleur et la grande résistance qu'ils présentent à l'action de la lumière permet de les employer avec avantage pour la teinture.

L'acide picrique forme non-seulement avec les bases des combinaisons bien définies et cristallisables dont quelques unes ont des applications intéressantes, mais que le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas d'examiner ici, mais il forme également des éthers qui cristallisent parfaitement bien. Il s'unit, en outre, à plusieurs carbures d'hydrogène, propriété curieuse découverte par Fritsche, et qui permet, dans certaines circonstances, d'en opérer la séparation.

Le procédé qui paraît le mieux convenir pour réaliser ces combinaisons consiste à mélanger la solution de l'hydrocarbure dans l'alcool faite à chaud avec la solution alcoolique de l'acide picrique saturée à froid.

On pourrait également dissoudre à l'ébullition l'hydrocarbure dans la dissolution alcoolique saturée de l'acide picrique; la combinaison formée se sépare alors par le refroidissement de la liqueur, quelquefois au bout de quelques heures seulement.

Le chlore, le brome et l'iode donnent, avec les phénols mono et dinitriques, des dérivés par substitution.

§ 390. L'acide sulfurique concentré dissout le phénol à froid et donne naissance à deux acides sulfoconjugués isomères.

On en obtient un troisième, suivant M. Bardy, lorsqu'on met les matières en présence à la température de 170 degrés et qu'on les y maintient pendant quelque temps.

Le composé qui se forme dans ces circonstances paraît avoir une constitution semblable à celle de l'acide éthylsulfurique : c'est du moins ce qui découle de la facilité relative avec laquelle il se prête aux réactions, propriété qu'on ne retrouve pas chez ses isomères. En effet, sous l'influence d'une température de 180 à 200 degrés, il donne avec l'alcool du phénate d'éthyle, avec le cyanure de potassium du cyanure de phényle (benzo-

nitrile), avec l'acétate de soude sec l'acétate de phényle, etc.

§ 391. Le perchlorure et le perbromure de phosphore chauffés avec le phénol engendrent des phosphates de phényle et des composés qui n'en diffèrent qu'en ce que HO^2 s'y trouve remplacé par 1 équivalent de chlore ou de brome. Ces composés, qui correspondent aux chlorure et bromure d'éthyle dans la série phénique, et que nous désignerons sous les noms de *chlorure* et de *bromure de phényle*, peuvent également s'obtenir, suivant MM. Dusart et Bardy, en faisant réagir les acides chlorhydrique ou bromhydrique en tubes scellés vers la température de 200 degrés. Un mélange d'acide chlorhydrique, de phénol et d'alcools méthylique, éthylique, propylique ou amylique, donne à la chaleur du bain-marie des phénates de méthyle, d'éthyle, etc.

§ 392. Le benzoate d'ammoniaque sec, distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, fournit un produit volatil doué d'une odeur aromatique, auquel on a donné le nom de *benzonitrile*, et qui n'est autre que le *cyanure de phényle*, correspondant à l'éther cyanhydrique normal ou propionitrile.

Ce composé, qui prend naissance dans un grand nombre de réactions, qu'il serait trop long d'énumérer ici, se présente sous la forme d'un liquide limpide, incolore et réfringent. Sa densité est de 1,023 à zéro. Il bout à 190°,5 sans altération. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. La potasse aqueuse ne l'attaque pas à froid; à l'ébullition, elle le transforme en benzoate avec dégagement d'ammoniaque. Les acides étendus lui font subir une transformation semblable.

En s'assimilant les éléments de l'eau, il se change en benzamide; l'acide sulfhydrique le transforme en benzamide sulfurée.

L'acide sulfurique fumant le transforme, à l'aide d'une douce chaleur, d'après MM. Hofmann et Buckton, en acides sulfobenzoïque et disulfobenzoïque. Enfin le cyanure de phényle s'unit, à la manière de l'éther cyanhydrique, aux acides bromhydrique et iodhydrique, avec lesquels il forme des combinaisons semblables à celles que fournissent les cyanures des radicaux alcooliques.

La composition du cyanure de phényle est représentée par la

formule



$$C^{14}H^5Az = C^2AzC^{12}H^5.$$

En distillant un mélange d'aniline et de chloroforme, en présence de la potasse caustique, on obtient la *carbylamine benzoïque* isomère du composé précédent. Ce produit, qui possède une odeur repoussante, se dédouble au contact des acides, à la manière de la carbylamine éthylique, en acide formique et aniline. Son point d'ébullition, 167 degrés, est notablement inférieur à celui du benzonitrile, de même qu'on l'observe à l'égard de la carbylamine éthylique et du cyanure d'éthyle. Il s'unit à divers cyanures et particulièrement au cyanure d'argent. Ce composé forme de très-beaux cristaux.

§ 393. Les iodures des radicaux alcooliques, chauffés en tubes scellés à la température de 100 degrés avec des dissolutions alcooliques de phénol potassé, engendrent, ainsi que je l'ai fait voir, la série des *phénols méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique, hexylique*, etc., composés qui correspondent aux éthers neutres formés par les différents oxacides et dérivant du phénol potassé par la substitution du radical éthyle, méthyle, propyle, amyle, etc., au potassium. Or on conçoit la possibilité d'obtenir d'autres dérivés méthylés, éthylés, isomères des précédents, en remplaçant dans le radical phényle lui-même 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent du radical alcoolique.

Tel est le cas du *méthyl* et de l'*éthylphénol* à l'égard des phénates de méthyle et d'éthyle. La production de ces isomères est facile à réaliser, en chauffant pendant quelques heures, à la température de 260 à 280 degrés, avec de la potasse caustique, les *méthyl, éthyl, propylsulfites de potasse*. Ces isoméries peuvent s'exprimer par les formules



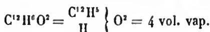
Phénate d'éthyle........ $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2,$

Éthylphénol............ $\left.\begin{matrix} C^{12}H^4(C^4H^5) \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Les chlorures organiques, tels que ceux d'acétyle, de butyryle, de valéryle, de benzoïle, de cumyle, etc., réagissent sur le phé-

nol : comme sur l'alcool 1 équivalent d'hydrogène se trouve éliminé sous forme d'acide chlorhydrique, et l'on obtient des produits parfaitement neutres qui correspondent de la manière la plus parfaite aux éthers composés.

La composition du phénol est représentée par la formule



$$C^{12}H^{6}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

MERCAPTAN PHÉNYLIQUE OU PHÉNOL SULFURÉ. (Éq. = 110.)

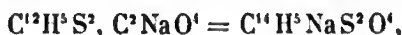
§ 394. Ce produit, qui s'obtient, suivant MM. Sruch et Kekulé, par l'action réciproque du sulfure de phosphore et du phénol, prend également naissance, d'après M. Vogt, lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur le chlorure phénylsulfureux.

C'est un liquide incolore, mobile et très-réfringent, dont l'odeur est fort désagréable. Sa densité est de 1,078 à 24 degrés. Il bout à 165 degrés. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Ses vapeurs irritent les yeux. Une goutte du liquide placée sur la peau détermine une vive douleur. Comme tous les mercaptans, il engendre facilement des dérivés métalliques, qu'on peut représenter par la formule



$$C^{12}H^{5}MS^{2}.$$

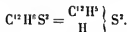
Lorsqu'on fait passer un courant de gaz carbonique dans une solution alcoolique du composé sodique, on obtient le composé



$$C^{12}H^{5}S^{2}, C^{2}NaO^{4} = C^{14}H^{5}NaS^{2}O^{4},$$

qui présente la composition du thiosalicylate de soude, dont il n'est peut-être toutefois qu'un isomère.

La composition du mercaptan phénylique est représentée par la formule



$$C^{12}H^{6}S^{2} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} S^{2}.$$

On connaît en outre un sulfure et un bisulfure de phényle dont nous nous contenterons de constater l'existence.

Appendice au phénol.

Essence d'anis ou anéthol. (Éq. = 148.)

§ 395. Cette huile, extraite des semences de l'anis (*Pimpinella anisum*), et que ses réactions tendent à rattacher au phénol, se rencontre dans le commerce sous la forme d'une masse concrète, formée de lamelles cristallines, lorsque la température est inférieure à 18 degrés; au-dessus de ce terme elle affecte l'état liquide.

La purification de ce produit est d'une extrême simplicité; il suffit, en effet, de le presser entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que ce dernier cesse d'être taché, après quoi l'essence est reprise par de l'alcool à 0,85, qui la dissout. En lui faisant subir deux ou trois cristallisations dans ce véhicule, on obtient une substance parfaitement pure, qui possède les caractères suivants :

Elle se présente sous la forme de lamelles blanches, douées de beaucoup d'éclat; sa pesanteur spécifique est presque égale à celle de l'eau; elle possède une odeur d'anis plus faible et plus suave que l'huile brute.

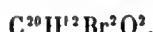
Elle est très-friable, surtout vers zéro, et à plus forte raison à des températures inférieures. Elle fond à 18 degrés, et bout régulièrement à 222 degrés, température à laquelle elle se volatilise en entier sans éprouver d'altération sensible. Sa vapeur présente une anomalie toute semblable à celle que m'ont offert les acides du groupe formique.

Exposée pendant très-longtemps au contact de l'oxygène ou de l'air sec ou humide, cette huile n'éprouve pas d'altération tant qu'elle affecte l'état solide; mais, lorsqu'on la maintient à l'état liquide, elle s'altère graduellement et finit par perdre la propriété de cristalliser. En prolongeant l'expérience pendant deux années, M. Théodore de Saussure a démontré qu'elle finit par se résinifier.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette sub-

stance, et donnent naissance à des produits qui dérivent de l'essence par substitution. Ceux que fournit le brome sont cristallisables.

Lorsqu'on ajoute par petites portions du brome à une dissolution éthérée d'anéthol, la couleur de ce corps disparaît, et l'on obtient par l'évaporation spontanée de la solution éthérée un produit d'addition cristallisé en belles aiguilles dont la composition est représentée par la formule



$$C^{20}H^{12}Br^{2}O^{2}.$$

Lorsqu'on agite cette essence avec de petites quantités d'acide sulfurique à 66 degrés, elle s'échauffe beaucoup en se colorant en rouge; l'addition de l'eau décolore le produit en séparant une matière résinoïde à laquelle j'ai donné le nom d'*anisoïne*, et qui possède la même composition que l'essence. L'acide phosphorique, le protochlorure d'antimoine et le bichlorure d'étain se comportent de la même manière.

La composition de l'anéthol est représentée par la formule



$$C^{20}H^{12}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 396. L'acide nitrique, en réagissant sur l'essence d'anis concrète, fournit, suivant son degré de concentration et la durée du contact, des produits variables par leur nature, leur composition et leurs propriétés, sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir dans de prochains Chapitres. On obtient ainsi les trois produits successifs que j'ai désignés sous les noms d'*hydrure d'anisyle*, d'*acide anisique* et d'*acide nitranisique*, dont la composition est exprimée par les formules suivantes :

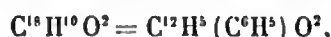
Hydrure d'anisyle...........	$C^{16}H^{8}O^{4}$,
Acide anisique..............	$C^{16}H^{8}O^{6}$,
Acide nitranisique...........	$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6}$.

§ 397. Des expériences récentes de M. Ladenburg conduisent à considérer l'anéthol comme le dérivé méthylé d'un phénol particulier, l'*allylphénol*, résultat dont il a donné la démonstration parfaite en faisant agir à chaud la potasse caustique sur cet anéthol.

Le produit de cette réaction, auquel il a donné le nom d'*anol*, et qui ne se forme, dans cette circonstance, qu'en proportions assez minimes, se précipite par l'addition d'un acide à la liqueur alcaline en flocons jaunâtres, facilement solubles dans l'eau bouillante, et s'en déposant, par le refroidissement, sous la forme d'écailles brillantes.

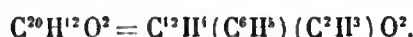
Indépendamment de cette action de la potasse, M. Ladenburg a constaté que l'anéthol, chauffé dans des tubes scellés avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, donnait naissance à de l'iodure de méthyle, ce qui ne peut laisser aucun doute sur l'existence de ce radical dans le produit.

La composition de l'anol étant représentée par la formule



$$C^{18}H^{10}O^2 = C^{12}H^5(C^6H^5)O^2,$$

celle de l'anéthol devra l'être nécessairement par la formule



$$C^{20}H^{12}O^2 = C^{12}H^4(C^6H^5)(C^2H^3)O^2.$$

Ce composé se transformant, sous des influences oxydantes, en acide anisique



$$C^{16}H^8O^6 = C^{12}H^4(C^2H^3)C^2HO^4,$$

ce dernier ne serait autre que l'acide *méthylparoxybenzoïque*, ce que confirme l'expérience. Ainsi se trouve pleinement justifiée la place que nous attribuons à l'anéthol.

CRÉSYLOLS. (Éq. = 108.)

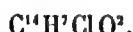
§ 398. Au toluène vient se rattacher, de même qu'à la benzine, une combinaison oxygénée, homologue du phénol, dont MM. Williamson et Fairlie signalèrent, les premiers, l'existence dans les huiles lourdes provenant de la distillation du goudron de houille. Étudiée postérieurement par MM. Duclos, Engelhardt et Latschinow, Fuchs, etc., cette substance a été reproduite artificiellement par M. Wurtz, à l'aide d'une méthode générale qui lui est commune avec MM. Dusart et Kekulé.

L'extraction de ce produit du goudron de houille étant longue et pénible, nous décrirons sommairement la méthode de M. Wurtz.

On fait agir sur le *toluylsulfite de potasse*, desséché à une température de 250 à 300 degrés, le double environ de son poids d'un mélange de potasse et de soude solide légèrement humectées. On obtient une masse solide qu'on dissout dans l'eau; l'addition de l'acide chlorhydrique à la liqueur détermine immédiatement la séparation du crésylol brut. Ce dernier, traité par une dissolution de carbonate de potasse, lui cède une petite quantité d'acides oxybenzoïque et salicylique qui se sont produits dans la réaction. Le résidu séché, puis soumis à la distillation, fournit une assez grande quantité d'un produit huileux, bouillant entre 190 et 202 degrés, et qui, abandonné à lui-même pendant quelques heures à une température inférieure à zéro, se remplit d'une masse de petits cristaux.

A l'aide de pressions et de cristallisations successives, on obtient finalement une substance d'un blanc de neige qui fond à 34°,5 et bout entre 201,5 et 202 degrés. Ce produit, ainsi purifié, reproduit toutes les propriétés du phénol. Comme lui, il donne naissance à des produits de substitution par son contact avec le chlore, le brome et l'acide nitrique. Comme lui, il se dissout dans l'acide sulfurique en formant un acide copulé, dont le sel de potasse qui cristallise avec la plus grande facilité donne naissance à de l'*acide protocatéchique*, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse fondue.

Soumises à l'action du chlore, les vapeurs de crésylol bouillant échangent de l'hydrogène contre du chlore en donnant naissance à des produits de substitution. La portion qui distille entre 235 et 245 degrés se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'huile légère de pétrole. Ce dernier dissolvant abandonne par l'évaporation de belles aiguilles soyeuses dont la composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^{7}ClO^{2}.$$

C'est donc du *crésylol monochloré*.

Les papiers imprégnés de la matière huileuse qui souillait les cristaux du crésylol dont nous venons de parler étant repris par l'éther, et la dissolution éthérée étant soumise à l'évaporation, on obtient finalement une matière huileuse qui passe presque

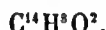
entièrement à la distillation entre 190 et 198 degrés. Ce produit, qui possède exactement la composition du crésylol solide, ne saurait être considéré comme un principe immédiat ; car, quelque soin qu'on puisse apporter à sa purification, on ne saurait le séparer complétement d'une petite quantité de la variété cristallisée.

Il existe donc deux crésylols isomériques dont il est facile de concevoir l'existence, d'après la position qu'occupe l'hydroxyle dans la combinaison.

Ces deux crésylols, en présence de la potasse en fusion, se changent l'un en acide oxybenzoïque, l'autre en acide salicylique, ce qui explique la présence de ces deux substances dans le crésylol brut.

§ 399. Lorsqu'on chauffe le thymol avec le tiers de son poids environ d'acide phosphorique anhydre, on observe un dégagement de propylène, et l'on obtient une masse visqueuse qui, chauffée avec de la potasse caustique, fournit du crésylol potassique dont on sépare le crésylol à l'aide des procédés que nous avons décrits plus haut. Ce produit, qui bout entre 195 et 200 degrés, et qui demeure liquide dans un mélange réfrigérant, paraît être identique au crésylol liquide dont nous avons parlé précédemment.

La composition des crésylols est représentée par la formule



$$C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Xylénols. (Éq. = 122.)

§ 400. Au xylène, de même qu'à ses homologues inférieurs, se rattachent des produits qui présentent la plus grande ressemblance avec le phénol et que, pour cette raison, on désigne sous le nom de *xylénols*.

Ces composés, dont on doit la découverte à M. Wurtz, se préparent, à la manière des crésylols, en faisant agir la potasse sur le xénylsulfite de potasse à une température de 250 à 300 degrés.

Le produit de la réaction dissous dans l'eau, puis sursaturé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer le xylénol brut. Celui-ci,

repris par l'éther, lui cède une substance qui se sépare sous la forme d'une huile bouillant vers 210 degrés.

Cette huile, abandonnée pendant quelque temps à une température inférieure à zéro, se prend en une masse cristalline qu'une forte compression et plusieurs cristallisations dans l'éther séparent d'une matière huileuse qui l'accompagne.

Par évaporation spontanée de sa dissolution dans l'éther, ce produit se présente sous la forme de lames brillantes, incolores, qui prennent un éclat nacré par la compression.

Il fond à 75 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'un très-beau blanc. Par la solidification, il éprouve une contraction très-notable.

Il bout à la température de 213°,5.

Lorsqu'on le chauffe dans un ballon spacieux à une température supérieure à celle de sa fusion, il émet des vapeurs qui se condensent sur les parois supérieures en cristaux légers et très-brillants.

La portion liquide extraite, au moyen de l'éther, des papiers qu'elle imprégnait et purifiée par la distillation, se présente sous la forme d'une huile incolore très-réfringente, douée d'une forte odeur de phénol. Sa densité est de 1,036 à zéro. Elle bout à 211°,5. Peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Le xylénol solide et le xylénol liquide présentent exactement la même composition. Il existe donc deux xylénols comme deux crésylols. D'après la constitution même du xylène, on pourrait concevoir l'existence d'un plus grand nombre de xylénols. La composition de ces produits est représentée par la formule



$$C^{16}H^{10}O^{2}.$$

Thymol. (Éq. = 150.)

§ 401. M. Lallemand a retiré de l'essence de thym un principe immédiat, solide à la température ordinaire, cristallisable et qui, par l'ensemble de ses caractères, vient se placer à côté du phénol, dont il constitue l'un des homologues supérieurs.

Ce composé, désigné sous le nom de *thymol*, se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de tables rhomboïdales, transparentes, striées parallèlement aux côtés, qui se réunissent souvent de manière à simuler des hexagones irréguliers.

Son odeur, douce et faible, est différente de celle de l'essence. Sa saveur est piquante et poivrée. Il fond à 44 degrés et se résout en un liquide incolore qui demeure quelquefois longtemps liquide à des températures plus basses; quelques parcelles du produit solide projetées dans le liquide en amènent immédiatement la solidification.

Il est peu soluble dans l'eau, qui en prend néanmoins l'odeur; l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré le dissolvent en forte proportion.

Il entre en ébullition à 230 degrés et distille intégralement à cette température.

Ce corps, isomère de l'alcool cuminique et homologue du phénol, s'unit, comme ce dernier, aux alcalis avec lesquels il forme des composés définis et cristallisables.

Le chlore et le brome engendrent par leur action sur le thymol des dérivés par substitution, homologues de ceux que fournit le phénol. C'est ainsi qu'on connaît un thymol trichloré et un thymol quintichloré



$$C^{20}H^{11}Cl^3O^2 \quad \text{et} \quad C^{20}H^9Cl^5O^2,$$

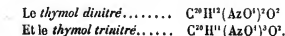
un thymol tribromé et un thymol quintibromé



$$C^{20}H^{11}Br^3O^2 \quad \text{et} \quad C^{20}H^9Br^5O^2.$$

Lorsqu'on soumet à la distillation le thymol quintichloré, ce produit se décompose en émettant du gaz chlorhydrique, ainsi qu'un gaz hydrocarburé, qui n'est autre que du propylène. Il se condense en outre dans le col de la cornue un produit que l'alcool dissout et abandonne par l'évaporation sous la forme de cristaux. Ce composé n'est autre que le crésylol trichloré.

L'acide azotique fournit, par son action sur le thymol, deux composés nitrés :



Le *thymol dinitré*........ $C^{20}H^{12}(AzO^4)^2O^2$
Et le *thymol trinitré*..... $C^{20}H^{11}(AzO^4)^3O^2$.

Le dernier de ces composés présente les plus grandes analogies avec l'acide picrique, dont il est un des homologues supérieurs.

Le thymol se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré à la température de 50 ou 60 degrés. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline qui très-probablement, comme dans le cas du phénol, est un mélange de deux acides sulfoconjugués.

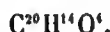
§ 402. Lorsqu'on fait agir le peroxyde de manganèse ou le bichromate de potasse sur une dissolution aqueuse d'*acide sulfothymique*, le mélange s'échauffe et, si l'on procède à la distillation, on voit se condenser dans le récipient, avec les vapeurs d'eau, des gouttelettes huileuses qui ne tardent pas à se concréter.

Ce produit, purifié par des cristallisations dans l'alcool éthéré, se présente sous la forme de tables quadrangulaires jaune orangé, douées de beaucoup d'éclat. Il fond à 48 degrés et distille à 230 degrés, en se décomposant partiellement. Son odeur rappelle à la fois celle de l'iode et de la camomille. Soumis à l'action de corps réducteurs, tels que l'acide sulfureux, ce composé, que nous désignerons sous le nom de *thymoquinone*, pour rappeler ses analogies avec la quinone, et que nous représenterons par la formule



$$C^{20}H^{12}O^{4},$$

prend une teinte foncée très-riche, qui disparaît par une action prolongée du réactif. On obtient alors une substance incolore, qui ne diffère de la précédente que par 2 équivalents d'hydrogène en plus : c'est l'*hydrothymoquinone*



$$C^{20}H^{14}O^{4}.$$

Cette dernière, que l'alcool et l'éther dissolvent avec facilité, se dépose, par un refroidissement lent de sa dissolution bouillante dans l'alcool étendu, sous la forme de prismes à quatre pans incolores, fusibles à 145 degrés, et distillant sans altération à 290 degrés.

Le corps intermédiaire, de couleur vert-bronze, qui prend naissance dans l'action des corps réducteurs, s'obtient en mélangeant

des poids égaux de thymoquinone et d'hydrothymoquinone dissous tous deux dans l'alcool. La liqueur prend immédiatement une couleur rouge de sang, et laisse déposer par l'évaporation des cristaux violets à reflets métalliques, dont l'aspect rappelle celui des élytres d'un grand nombre de coléoptères.

La thymoquinone, mise en présence du brome, échange 1 ou 2 équivalents d'hydrogène contre des quantités proportionnelles de ce corps et donne une *monobromothymoquinone*



$$C^{20}H^{11}BrO^{4},$$

et une *dibromothymoquinone*



$$C^{20}H^{10}Br^{2}O^{4}.$$

La thymoquinone s'altère rapidement à la lumière, en prenant une couleur rouge; elle devient presque noire sous l'influence des rayons solaires en se transformant en un produit qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus, et que, pour cette raison, nous désignerons sous le nom d'*oxythymoquinone*



$$C^{20}H^{12}O^{6}.$$

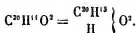
Cette substance fond à 187 degrés et se sublime en tables ou en longs cristaux aciculaires. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration pourpre. Lorsqu'on dissout la dibromothymoquinone humectée d'alcool dans la potasse chaude et qu'on neutralise ensuite la solution de couleur brune par un acide, il se sépare des flocons jaune brun qui, purifiés par cristallisation dans l'alcool, donnent à l'analyse des nombres qui conduisent à les considérer comme de la *dioxythymoquinone*



$$C^{20}H^{12}O^{8}.$$

La dérivation de cette substance au moyen du composé bromé s'explique facilement en admettant que ce dernier échange ses 2 équivalents de brome contre deux fois le résidu HO^2.

Nous n'entrerons pas dans de plus grands détails à l'égard du thymol, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{20}H^{14}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Phénols de la forme $C^{2m}H^{2m-12}O^2$.

Naphtols.

§ 403. L'existence de ces composés, qui sont à la naphtaline ce que le phénol est à la benzine, fut signalée pour la première fois par M. Griess; postérieurement, MM. Dusart et Wurtz firent voir que, en soumettant à l'action de la potasse fondante les sels de potasse formés par les acides sulfoconjugués de la naphtaline, on engendrait des composés analogues au phénol, que nous désignerons sous le nom de *naphtols,* pour exprimer qu'ils jouent dans la série naphtalique un rôle analogue à celui que jouent les phénols dans la série benzinique. Or, comme on connaît deux sulfodérivés distincts, l'acide sulfonaphtalique et l'acide parasulfonaphtalique, on devra pouvoir engendrer deux naphtols, ce que confirme pleinement l'expérience. Pour les distinguer l'un de l'autre, nous les désignerons par les noms de *naphtol* et de *paranaphtol.*

§ 404. Le naphtol se présente sous la forme d'aiguilles brillantes qui fondent entre 92 et 94 degrés. A peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de la lumière il colore le bois de sapin imprégné d'acide chlorhydrique en vert, puis en brun. La solution aqueuse du naphtol prend, en présence du chlorure de chaux, une coloration violette. Le chlorate de potasse, mêlé d'acide chlorhydrique, le transforme en *dichloronaphtoquinone.*

Il se dissout dans l'acide sulfurique, avec lequel il forme un acide sulfoconjugué, dont les sels cristallisent avec facilité.

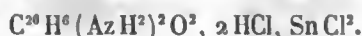
L'acide nitrique engendre, par son contact avec le naphtol, deux dérivés nitrés, savoir :

1° Un *mononitronaphtol*.......... $C^{20}H^7(AzO^4)O^2$;
2° Un *dinitronaphtol*............ $C^{20}H^6(AzO^4)^2O^2$.

Ces deux composés cristallisent très-bien et donnent, avec les

oxydes de la première section, des composés solubles et cristallisables. Ils donnent également naissance à des éthers.

Ils se transforment, sous l'influence des corps réducteurs, en dérivés amidés. C'est ainsi qu'en faisant agir sur le dinitronaphtol un mélange d'acide chlorhydrique et de grenaille d'étain on obtient de beaux prismes colorés en jaune, qui résultent de l'union du bichlorure d'étain avec le chlorhydrate de diamidonaphtol, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{20}H^{6}(AzH^{2})^{2}O^{2},\ 2HCl,\ SnCl^{2}.$$

En décomposant la dissolution de ce sel par un courant d'acide sulfhydrique, filtrant et concentrant la liqueur, on obtient le *chlorhydrate de diamidonaphtol* en cristaux bien définis.

Les nitronaphtols, en se dissolvant dans l'eau, lui communiquent une belle couleur jaune. De la soie et de la laine plongées dans cette liqueur s'y teignent parfaitement bien. Le pouvoir tinctorial de ces composés est si considérable, que 1 kilogramme de la combinaison sodique permet de teindre 200 kilogrammes de laine en jaune intense.

En chauffant le sel de potasse de l'acide sulfonaphtolique avec de la potasse caustique, on obtient un nouveau composé renfermant 2 équivalents d'oxygène de plus que le naphtol, dont la composition est, par suite, représentée par la formule



$$C^{20}H^{8}O^{4},$$

et qu'on désigne sous le nom d'*oxynaphtol*.

Enfin on connaît un autre composé renfermant 2 équivalents d'oxygène de plus que ce dernier, que nous désignerons sous le nom de *dioxynaphtol*. Sa composition est, par conséquent, représentée par la formule



$$C^{20}H^{8}O^{6}.$$

On connaît également une naphtaquinone



$$C^{20}H^{6}O^{4},$$

et des dérivés chlorés de ce produit.

§ 405. Le *paranaphtol* cristallise en petites lames brillantes, fusibles à 122 degrés. Il colore en bleu verdâtre le bois de sapin

imprégné d'acide chlorhydrique, et sa dissolution aqueuse devient jaune par l'addition du chlorure de chaux.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse ne donne pas de produit cristallisé comme avec son isomère, mais des produits de consistance huileuse ou d'aspect résineux. Traité par les chlorures des radicaux d'acides, il donne, comme son isomère, des composés cristallisables. De même que son isomère, il donne naisance à des dérivés nitrés, qui se résoudraient sans doute à leur tour en dérivés amidés sous l'influence des corps réducteurs.

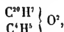
La composition du paranaphtol est représentée, comme celle du naphtol, par la formule



$$C^{20}H^{8}O^{2}.$$

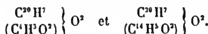
Les naphtols, de même que les phénols, sont susceptibles d'échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'un radical alcoolique ou d'un radical d'acide monoatomique.

C'est ainsi qu'on connaît un *éthylnaphtol* et un *éthylparanaphtol*



$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2},$$

un *acétate* et un *benzoate de naphtyle* et de *paranaphtyle*

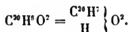


$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ (C^{4}H^{3}O^{2}) \end{matrix}\right\} O^{2} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ (C^{14}H^{5}O^{2}) \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Les combinaisons éthérées formées par les deux naphtols, bien que possédant une composition identique, diffèrent essentiellement par leurs propriétés. C'est ainsi que, tandis que l'éthylnaphtol est un liquide huileux qui ne se solidifie pas à — 5 degrés, l'éthylparanaphtol est solide, cristallise très-bien, et ne fond qu'à 33 degrés.

Les acétates de naphtyle et paranaphtyle nous conduiraient à des observations semblables.

La composition du naphtol et du paranaphtol est représentée par la formule



$$C^{20}H^{8}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Phénols de la forme $C^{2m}H^{2m-18}O^2$.

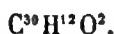
Méthanthrol.

§ 406. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide podocarpique libre ou son sel de chaux, on obtient comme produit principal une substance désignée par M. Oudemans sous le nom d'*hydrocarpol*. Cette dernière se décompose, lorsqu'on la redistille, en divers produits, au nombre desquels figure pour une proportion très-minime un corps appartenant à la catégorie des phénols. Ce produit, auquel M. Oudemans a donné le nom de *méthanthrol*, pour rappeler les relations qu'il présente avec le méthanthrène, prenant naissance dans la dernière phase de la distillation, peut être isolé facilement en raison de sa faible volatilité.

Purifié par des cristallisations dans l'éther, ce composé se présente tantôt sous la forme d'une masse feutrée confusément cristalline, tantôt sous la forme d'une masse composée de cristaux radiés.

Il fond à 122 degrés et bout à une température très-élevée. Il se dissout dans la potasse et la soude à la manière des phénols, et se sépare intact de ses dissolutions par l'addition d'un acide.

Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{30}H^{12}O^2,$$

présente, à l'égard du méthanthrène



$$C^{30}H^{12},$$

une relation analogue à celle qu'on observe entre le phénol et la benzine, ce qui justifie parfaitement son nom.



CHAPITRE V.

ALDÉHYDES.

Ce qu'on entend par aldéhyde. Relations qui existent entre ces corps et les alcools. — Les aldéhydes sont les intermédiaires entre les alcools et les acides. — Classification des aldéhydes en familles, à la manière des alcools :

Première famille : Aldéhyde méthylique, vinique, propylique, amylique, etc.;

Deuxième famille : Aldéhyde allylique ou acroléine, aldéhyde crotonique;

Cinquième famille : Aldéhyde benzoïque, cuminique, etc.;

Sixième famille : Aldéhyde cinnamique.

---

§ 407. On a donné le nom d'*aldéhyde* (*alcool deshydrogenatum*) au produit qui résulte de la déshydrogénation partielle de l'alcool vinique.

Chaque alcool étant susceptible de fournir, dans des conditions analogues à celles de la formation de l'aldéhyde, des composés dont les fonctions chimiques sont entièrement semblables, on a donné le nom générique d'*aldéhydes* aux substances qui se confondent avec cette dernière par les propriétés fondamentales et qui, de même que les hydrocarbures et les alcools, forment une famille nettement définie.

C'est ainsi qu'à chaque famille d'hydrocarbures vient se rattacher une famille d'alcools et d'aldéhydes, à laquelle se relie à son tour une famille d'acides, née de la fixation de 2 molécules d'oxygène par les aldéhydes correspondantes.

Ces composés, qui sont aujourd'hui très-nombreux, tendent à se polymériser avec la plus grande facilité, soit spontanément, soit sous des influences très-faibles.

Plusieurs aldéhydes, de même que certains hydrocarbures, se rencontrent à l'état de liberté dans la nature; telles sont les

aldéhydes cuminique (essence de cumin), *cinnamique* (essence de cannelle et de cassia), *benzoïque* (qui prend naissance par la distillation du tourteau d'amandes amères avec de l'eau).

L'oxydation des matières albuminoïdes et gélatineuses, au moyen du mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse, donne naissance à la production des aldéhydes acétique, propionique, butyrique, benzoïque.

La distillation des substances grasses, telles que les huiles et les graisses employées dans l'économie domestique, fournit l'*aldéhyde allylique* (acrylique); celle de l'huile de ricin donne naissance à l'*aldéhyde œnanthylique*.

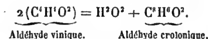
Enfin la distillation d'un grand nombre de sels alcalins formés par des acides volatils (acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc.,) fournit, indépendamment d'acétones qui sont les produits principaux de cette décomposition, une petite quantité d'aldéhydes.

On peut employer, pour la préparation assurée de ces produits, les deux méthodes suivantes :

1° Action ménagée d'agents oxydants faibles sur les alcools, tels que le peroxyde de manganèse ou le bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique;

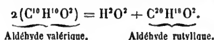
2° La distillation sèche d'un mélange intime de formiate de chaux et du sel calcaire de l'acide dont on veut obtenir l'aldéhyde. Cette dernière méthode présente cet avantage, de permettre de réaliser la production des aldéhydes dont les alcools nous sont inconnus.

Sous l'influence de certains agents, et notamment de l'acide chlorhydrique, les aldéhydes peuvent se condenser avec élimination d'eau, comme nous l'apprennent les recherches de M. Kekulé. C'est ainsi que l'aldéhyde vinique peut se transformer en aldéhyde crotonique :



$$\underbrace{2(C^4H^4O^2)}_{\text{Aldéhyde vinique.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^6O^2}_{\text{Aldéhyde crotonique.}}$$

L'aldéhyde valérique donne des résultats analogues :



$$\underbrace{2(C^{10}H^{10}O^2)}_{\text{Aldéhyde valérique.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{20}H^{18}O^2}_{\text{Aldéhyde rutylique.}}$$

D'après M. Riban, on pourrait donner naissance au même phénomène en faisant agir certains métaux sur les aldéhydes et plus particulièrement le sodium et le zinc.

Lorsqu'on fait usage de sodium ou d'un amalgame fortement chargé de ce métal, l'attaque se fait à la température et à la pression ordinaires; souvent même on a besoin de refroidir les matières réagissantes.

Avec le zinc, il faut agir en vase clos, à une température de 80 à 100 degrés supérieure à celle de l'aldéhyde mise en expérience.

Dans ce dernier cas, il y a souvent dégagement d'hydrogène; dans quelques circonstances, l'hydrogène mis en liberté se fixe sur les produits en formation.

Soumises à des influences oxydantes, les aldéhydes fixent 2 molécules d'oxygène et se changent en acides.

La simple exposition au contact de l'air suffit d'ordinaire pour déterminer cette transformation.

La potasse caustique opère également la conversion des aldéhydes en acides, sous l'influence d'une température de 200 à 220 degrés. Dans ce cas, il y a dégagement d'hydrogène.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium dans une liqueur acide, les adéhydes régénèrent l'alcool qui leur a donné naissance. Si cet alcool n'est pas saturé, de nouvelles quantités d'hydrogène peuvent se fixer sur lui pour l'amener à cet état.

Ces aldéhydes s'unissent toutes aux bisulfites alcalins, avec lesquels elles forment des combinaisons parfaitement définies et cristallisables. L'addition d'un acide ou d'un alcali détruit la combinaison et met l'aldéhyde en liberté.

L'acide sulfhydrique réagit sur les aldéhydes et donne naissance à des composés qui ne diffèrent de ces derniers qu'en ce que leur oxygène s'y trouve remplacé par du soufre.

L'ammoniaque s'unit aux aldéhydes de la première famille; elle exerce une action réductrice sur celles de la cinquième, en engendrant des composés azotés de nature particulière.

Les aldéhydes réagissent toutes sur l'aniline en donnant naissance à des isomères des diamines dérivées des glycols.

Les aldéhydes de la série grasse réagissent sur les hydrocar-

bures de la série aromatique en présence d'un excès d'acide sulfurique au maximum de concentration, et donnent naissance, suivant M. Baeyer, à de nouveaux hydrocarbures, dont la formation est accompagnée d'une séparation d'eau. La réaction peut se formuler d'une manière générale au moyen de l'équation



$$C^{2m}H^{2m}O^2 + 2(C^{2m}H^{2m-6}) = H^2O^2 + C^{2m}H^{2m}(C^{2m}H^{2m-7})^2.$$

Nous aurons l'occasion de citer quelques exemples de cette intéressante réaction durant le cours de ce Chapitre.

Enfin, en présence du perchlorure de phosphore, elles échangent leur oxygène contre du chlore, en proportion équivalente, formant ainsi des isomères des éthers chlorhydriques monochlorés des alcools correspondants.

Les aldéhydes correspondant aux divers alcools que nous avons étudiés forment autant de familles que ces derniers. Nous commencerons naturellement l'étude de ces composés par celle des aldéhydes de la première famille.

Nous porterons toute notre attention sur l'aldéhyde vinique, en raison des nombreuses et intéressantes recherches dont elle a été l'objet, l'histoire des autres, à quelques particularités près, s'en déduisant tout naturellement.

Nous examinerons de même avec attention l'aldéhyde benzoïque, de la cinquième famille, qui, tout en nous retraçant les propriétés fondamentales de l'aldéhyde vinique et de ses homologues, nous présentera quelques différences importantes.

PREMIÈRE FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^{2}$.)

(Dérivés des alcools de la forme : $C^{m}H^{2m+2}O^{2}$.)

Aldéhyde méthylique.

§ 408. Ce composé, dont on avait pendant tant d'années nié l'existence, s'obtient très-facilement lorsqu'on dirige un courant d'air atmosphérique chargé de vapeurs d'alcool méthylique sur une spirale de platine incandescente.

Le produit qui se forme dans ces circonstances, et qui affecte l'état gazeux à la température ordinaire, se comporte d'une manière identique à l'aldéhyde vinique lorsqu'on le met en présence d'une solution d'azotate d'argent, après l'avoir alcalisée préalablement avec quelques gouttes d'ammoniaque. Le miroir, qui se forme sous l'influence d'une douce chaleur, s'obtient plus facilement et plus sûrement encore qu'avec l'aldéhyde ordinaire.

Une solution alcoolique de méthylaldéhyde, chauffée avec de la potasse caustique, acquiert bientôt une coloration jaunâtre, et l'on voit, au bout de peu de temps, se séparer des gouttelettes d'un jaune brunâtre qui présentent l'odeur de la résine d'aldéhyde. Lorsqu'on fait passer à travers la dissolution alcoolique de l'aldéhyde méthylique un courant de gaz sulfhydrique, elle se trouble au bout de quelques instants, par suite de la séparation de gouttelettes huileuses douées d'une odeur alliacée caractéristique et qui, par le repos, se rassemblent en une couche plus ou moins épaisse à la partie inférieure du flacon. En mélangeant ce liquide avec la moitié de son volume d'acide chlorhydrique et chauffant à l'ébullition, il s'éclaircit et se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles enchevêtrées d'une éblouissante blancheur.

Ce produit cristallisé, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{2}H^{2}S^{2},$$

est identique à celui qui prend naissance, suivant M. Aimé Girard, lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone. En effet



$$C^2S^2S^2 + 4H = H^2S^2 + C^2H^2S^2.$$

Entre cette combinaison et le sulfure de carbone, il existe donc la même relation qu'entre l'aldéhyde méthylique et l'acide carbonique, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection des formules suivantes :

Gaz des marais.	Gaz des marais.
$C^2H^2H^2$,	$C^2H^2H^2$,
$C^2H^2O^2$,	$C^2H^2S^2$,
$C^2O^2O^2$,	$C^2S^2S^2$.

L'aldéhyde méthylique, en se polymérisant à la manière de l'aldéhyde, se change en une substance blanche découverte bien avant l'aldéhyde méthylique par M. Boutlerow et désignée par lui sous le nom de *dioxyméthylène*. Essaye-t-on de prendre la densité de vapeur de ce dernier corps, on obtient des nombres qui correspondent à la densité de l'aldéhyde méthylique. Il faut donc admettre que le dioxyméthylène, dont on est porté à représenter la composition par la formule



$$C^6H^6O^6,$$

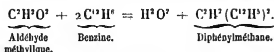
se détriplerait sous l'influence de la chaleur pour reproduire l'aldéhyde méthylique normale.

Le composé sulfuré de M. A. Girard, se transformant en dioxyméthylène lorsquo'n le chauffe à 170 degrés, en vase clos, avec du sulfate ou du borate d'argent, doit être évidemment considéré comme le *disulfométhylène*.

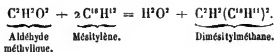
En présence de l'amalgame de sodium et de l'acide sulfurique étendu, l'aldéhyde méthylique se changerait en esprit-de-bois, suivant MM. Lieben et Rossi, résultat analogue à celui que nous présentera l'aldéhyde vinique.

Enfin l'aldéhyde méthylique, en réagissant sur la benzine et le mésitylène en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, donne naissance à deux hydrocarbures qu'on peut considérer

comme dérivés du gaz des marais (*méthane*) par la substitution de 2 équivalents de phényle ou de mésityle à 2 équivalents d'hydrogène, le *diphénylméthane* et le *dimésitylméthane*. La formation de ces produits peut s'exprimer au moyen des équations



$$\underbrace{C^2H^2O^2}_{\text{Aldéhyde méthylique.}} + \underbrace{2C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^2H^2(C^{12}H^5)^2}_{\text{Diphénylméthane.}}$$



$$\underbrace{C^2H^2O^2}_{\text{Aldéhyde méthylique.}} + \underbrace{2C^{18}H^{12}}_{\text{Mésitylène.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^2H^2(C^{18}H^{11})^2}_{\text{Dimésitylméthane.}}$$

La composition de l'aldéhyde méthylique est représentée par la formule



$$C^2H^2O^2.$$

ALDÉHYDE VINIQUE. (Éq. = 44.)

§ 409. Ce corps, entrevu par Dœbereiner, fut obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Liebig, à qui l'on en doit une étude complète. On l'obtient par la déshydrogénation partielle de l'alcool : c'est de là qu'il tire son nom. Il prend, en effet, naissance toutes les fois qu'on soumet l'alcool à des agents d'oxydation peu énergiques, tels que l'acide chromique, une dissolution aqueuse de chlore, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Les matières animales placées dans les mêmes circonstances produisent également une certaine quantité d'aldéhyde.

Enfin, dans l'expérience de la lampe sans flamme et dans la caléfaction des vapeurs d'alcool et d'éther, il se produit encore de l'aldéhyde.

D'après Liebig, on obtient ce composé dans un état de pureté parfaite, en opérant de la manière suivante :

On introduit dans une cornue très-spacieuse un mélange de 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool à $\frac{80}{100}$ et 6 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Ce mélange se boursouflant notablement au début de la réaction doit

occuper tout au plus le tiers du volume de la cornue; le produit résultant de cette réaction vient se rendre dans un récipient ordinaire qu'on a soin d'entourer de glace. Le liquide extrait du récipient renferme beaucoup d'impuretés. C'est, en effet, un mélange d'eau, d'aldéhyde, d'alcool, d'éther, d'éthers acétique et formique, d'acétal, etc. Pour en séparer l'aldéhyde, on le soumet à la distillation au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés. Le produit recueilli cette seconde fois est introduit avec le double de son volume d'éther dans un vase qu'on dispose au milieu d'un mélange réfrigérant. On y fait arriver du gaz ammoniac sec jusqu'à saturation, et bientôt il se sépare de beaux cristaux incolores qu'on lave avec de l'éther et qu'on dessèche par simple exposition au contact de l'air. Ces cristaux constituent une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque; après les avoir dissous dans une petite quantité d'eau, on les distille au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu. Le produit distillé, séché sur du chlorure de calcium fondu, est rectifié finalement au bain-marie, en ayant soin que la température de ce dernier ne dépasse pas 30 à 35 degrés.

On peut remplacer dans cette préparation le mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Suivant M. Engelhardt, on peut préparer avantageusement l'aldéhyde en soumettant à la distillation sèche l'acide lactique ou le lactate de cuivre. On rectifie le produit qui s'est condensé dans le récipient à la plus basse température possible, en dirigeant les vapeurs dans un vase contenant de l'éther refroidi fortement et dans lequel on fait arriver du gaz ammoniac desséché.

§ 410. Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, l'aldéhyde est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante, qui détermine des crampes de poitrine. Il est complétement neutre. Sa densité est de 0,790 à 18 degrés. Il bout à 21 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

L'aldéhyde éprouve, au contact de certaines substances, des transformations moléculaires fort curieuses, que nous allons examiner sommairement.

De petites quantités d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique, de chlorure de zinc, une goutte d'acide sulfurique, transforment, à la température ordinaire, l'aldéhyde en un isomère, la *paraldéhyde*, qui fond à + 10°,5 et bout à 124 degrés. Ce produit est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide : aussi, lorsqu'on chauffe une solution saturée à froid, celle-ci se trouble-t-elle en laissant déposer environ la moitié de la substance dissoute.

On admet pour sa composition la formule



$$C^{12}H^{12}O^{6}.$$

Distille-t-on cette substance avec quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, elle repasse à l'état d'aldéhyde.

Si l'on fait agir de petites quantités des corps précédents sur l'aldéhyde, non plus à la température ordinaire, mais à des températures inférieures à zéro, cette substance éprouve une polymérisation particulière et se change en un produit solide qui tantôt se présente sous la forme de fines aiguilles, tantôt sous la forme de prismes volumineux et transparents.

Cette substance, qu'on désigne sous le nom de *métaldéhyde*, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. En la chauffant brusquement, elle se sublime en flocons blancs formés par un lacis d'aiguilles.

Chauffée en vase clos, de 112 à 115 degrés, la *métaldéhyde* repasse à l'état d'aldéhyde. Cette conversion s'effectue pareillement lorsqu'on la distille avec de petites quantités d'acide sulfurique.

Lorsque, suivant M. Wurtz, on fait agir à une basse température l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et d'eau, ce composé se transforme en un produit qui, débarrassé de toutes substances étrangères, est tellement visqueux à zéro, qu'on peut retourner le vase qui le contient sans qu'il s'en écoule rien.

Ce produit, qui devient liquide lorsqu'on le chauffe, pour reprendre au bout de quelque heures sa viscosité, résulterait de la condensation de deux molécules d'acide en une seule. Sa composition serait dès lors représentée par la formule



$$C^{8}H^{8}O^{4}.$$

Ce corps, présentant à la fois les propriétés d'une aldéhyde et d'un alcool, a reçu de M. Wurtz le nom d'*aldol*, qui rappelle ce double caractère. Il est fortement réfringent ; sa saveur forte est à la fois aromatique et amère. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

Il supporte sans s'altérer une température de 100 degrés sous une pression très-faible ; chauffé un peu au delà de ce terme, sous la pression ordinaire, il se dédouble en eau et en *aldéhyde crotonique :* c'est ce qui explique comment, lorsqu'on fait agir à chaud l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde, elle se transforme directement en aldéhyde crotonique. Il est très-probable, en effet, que, dans cette réaction, la formation de l'aldéhyde crotonique est précédée de celle de l'aldol, qui se déshydrate à la température de l'ébullition de l'acide chlorhydrique. C'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Aldol.}} = \underbrace{C^8H^6O^2}_{\text{Aldéhyde crotonique.}} + H^2O^2.$$

Les faits que nous allons rapporter ne peuvent laisser aucun doute sur les fonctions de l'aldol.

L'oxyde d'argent le transforme en *acide oxybutyrique* dont il deviendrait dès lors l'aldéhyde.

L'ammoniaque forme avec ce corps un composé défini parfaitement semblable à l'aldéhyde ammoniaque.

Il s'unit, comme les aldéhydes, aux bisulfites alcalins.

Enfin l'aldol, en fixant de l'hydrogène, se transforme en glycol butylénique.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce corps, ce qui nous entraînerait en dehors du cadre de cet Ouvrage.

En chauffant de l'aldéhyde avec des copeaux de zinc dans des tubes scellés qu'on ouvre toutes les deux ou trois heures pour faire écouler l'hydrogène qui s'est formé, et qui, par une trop grande accumulation, amènerait la rupture des tubes, on détermine, indépendamment des deux corps précédents, la formation d'une troisième substance dont nous allons dire quelques mots. Si l'on arrête la chauffe lorsqu'il ne se produit plus que de très-petites quantités de gaz, on constate que le zinc s'est transformé

complétement en oxyde hydraté et l'aldéhyde en un liquide épais, incolore, qui renferme, à l'état de mélange, plusieurs produits condensés. M. Riban y a trouvé :

1° De l'aldéhyde crotonique, $C^8H^6O^2$;

2° De l'aldol, $C^8H^8O^4$;

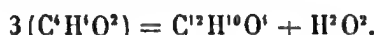
3° Un liquide bouillant vers 220 degrés, sous la pression de $0^m,760$.

Ce liquide, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^{10}O^4,$$

dériverait de 3 molécules d'aldéhyde condensées en une seule, avec élimination d'une molécule d'eau,

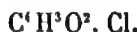


$$3(C^4H^4O^2) = C^{12}H^{10}O^4 + H^2O^2.$$

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, dont l'odeur assez agréable rappelle celle de certaines menthes sauvages. Il paraît se décomposer lorsqu'on le soumet à des distillations successives en des produits plus condensés avec séparation d'eau. Il se combine aux bisulfites alcalins, à la manière des aldéhydes, en formant une combinaison cristallisée.

§ 411. Exposée à l'air, surtout en présence du noir de platine, l'aldéhyde se change promptement en acide acétique. Le chlore, avec le concours de l'eau, de même que l'acide azotique, opère promptement cette conversion.

Fait-on arriver du chlore très-lentement dans de l'aldéhyde exposée à l'action d'une lumière diffuse faible, il se produit une petite quantité de chlorure d'acétyle



$$C^4H^3O^2, Cl.$$

Le produit principal de cette réaction



$$C^8H^7ClO^4 = C^4H^4O^2, C^4H^3O^2Cl$$

peut être considéré comme un composé de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde. On peut, du reste, le reproduire synthétiquement en chauffant à 100 degrés le chlorure d'acétyle et l'aldéhyde.

En continuant l'action de ce gaz on obtient un composé connu

sous le nom de *chloral*,



$$C^4HCl^3O^2,$$

sur lequel nous reviendrons plus loin.

Ce composé forme avec l'eau la combinaison



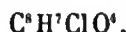
$$C^4HCl^3O^4 = C^4HCl^3O^2, H^2O^2.$$

Lorsqu'on le chauffe avec du chlorure d'acétyle, cet hydrate dégage des masses d'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde, laissant un résidu représenté par la formule



$$C^8H^4Cl^4O^4,$$

lequel ne serait autre que le composé de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde



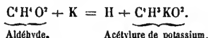
$$C^8H^7ClO^4,$$

dont nous avons parlé précédemment, dont 3 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par 3 équivalents de chlore.

L'aldéhyde peut s'assimiler directement 2 molécules d'hydrogène et se transformer en alcool vinique. Pour obtenir ce résultat, il faut se servir de l'amalgame de sodium ; mais, comme la soude qui se forme tend à résinifier l'aldéhyde, il est nécessaire de maintenir la liqueur acide, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique.

On détermine également cette transformation en faisant agir des fragments de zinc sous une légère pression à la température de 30 à 40 degrés sur une dissolution d'aldéhydate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque.

Le potassium dégage de l'hydrogène au contact de l'aldéhyde en produisant de l'acétylure de potassium. C'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + K = H + \underbrace{C^4H^3KO^2}_{\text{Acétylure de potassium.}}.$$

Une dissolution d'aldéhyde s'altère rapidement lorsqu'on la fait bouillir avec une solution de potasse caustique, elle brunit fortement, et bientôt il se sépare une matière d'apparence résineuse, de couleur brune, à laquelle on donne le nom de *résine d'al-*

déhyde. Cette même résine paraît se produire lorsqu'on expose à l'air une dissolution alcoolique de potasse. Sa formation est accompagnée d'une production d'acides acétique et formique qui s'unissent à l'alcali.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux potassée disposée dans un tube chauffé, le mélange brunit, puis se décolore en produisant un abondant dégagement d'hydrogène ; l'aldéhyde se convertit complétement dans cette circonstance en acétate, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



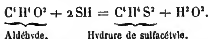
$$C^4H^4O^2 + KHO^2 = C^4H^3KO^4 + 2H.$$

L'ammoniaque gazeuse s'unit directement à l'aldéhyde en produisant une combinaison cristallisée ; cette dernière se présente sous la forme de rhomboèdres aigus : les cristaux sont assez volumineux, incolores, brillants, transparents et très-réfringents. Ils fondent entre 70 et 80 degrés, et distillent sans altération ; leur vapeur est inflammable. Très-soluble dans l'eau, ce composé l'est beaucoup moins dans l'alcool ; il est presque insoluble dans l'éther.

Il s'altère graduellement à l'air en brunissant ; distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se détruit, laisse dégager de l'ammoniaque ainsi qu'une matière entièrement différente de l'aldéhyde. Le résidu contient des formiates de baryte ou de chaux.

Si l'on introduit dans un ballon de verre une solution d'aldéhydate d'ammoniaque, puis qu'on y ajoute une dissolution d'azotate d'argent, il se produit un précipité qui paraît être une combinaison d'azotate d'argent et d'aldéhydate d'ammoniaque. Porte-t-on la liqueur à l'ébullition, le mélange se décompose, abandonnant le métal sous forme d'une couche miroitante qui recouvre les parois du ballon.

§ 412. L'acide sulfhydrique convertit l'aldéhyde en *hydrure de sulfacétyle*. La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + 2SH = \underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Hydrure de sulfacétyle.}} + H^2O^2.$$

Ce composé se prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution aqueuse d'aldéhyde ; le li-

quide se trouble et bientôt laisse déposer une huile limpide qui est une combinaison définie d'hydrure de sulfacétyle et d'acide sulfhydrique. Ajoute-t-on à cette huile quelques gouttes d'acide sulfurique, ou bien y fait-on arriver quelques bulles de gaz chlorhydrique et chauffe-t-on, elle se prend en une masse cristalline en laissant dégager de l'acide sulfhydrique. Ces cristaux sont l'*hydrure de sulfacétyle*. On les purifie en les redissolvant dans l'alcool et les faisant cristalliser de nouveau.

L'hydrure de sulfacétyle cristallise en aiguilles brillantes entièrement blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il commence déjà à se sublimer à 45 degrés sous forme de flocons légers. Les cristaux se dissolvent dans l'alcool et l'éther et un peu dans l'eau; ils surnagent cette dernière et distillent avec elle. La solution alcoolique dépose ce corps sur les parois des vases sous forme de dendrites.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, l'aldéhyde se transforme en une base sulfurée à laquelle on donne le nom de *thialdine*. Ce produit se forme également quand on dirige un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution de sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle; sa formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{3(C^4H^4O^2, AzH^3)}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} + 6SH = \underbrace{C^{12}H^{13}AzS^4}_{\text{Thialdine.}} + 2(SH, AzH^3) + 3H^2O^2.$$

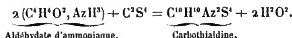


Aldéhydate d'ammoniaque. Thialdine.

La thialdine se sépare de ses dissolutions en cristaux volumineux qui présentent la forme du sulfate de chaux. Ces cristaux sont très-réfringents, possèdent une saveur aromatique, fondent à 45 degrés, et se volatilisent sans résidu à la température ordinaire. Distillés avec de l'eau, ils sont entraînés par la vapeur sans s'altérer. Distillés seuls, ils éprouvent au contraire une décomposition complète. La thialdine forme avec les acides des sels définis et nettement cristallisés.

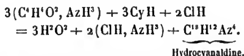
Sous l'influence de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'aldéhyde donne un produit cristallisé, doué de propriétés faiblement alcalines, qu'on désigne sous le nom de *carbothialdine*. Ce composé s'obtient facilement en ajoutant du sulfure de carbone

à une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque. Sa formation peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{2(C^4H^4O^2, AzH^3)}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} + C^2S^4 = \underbrace{C^{10}H^{10}Az^2S^4}_{\text{Carbothialdine.}} + 2H^2O^2.$$

§ 413. L'acide cyanhydrique et l'aldéhyde engendrent, par leur réaction mutuelle, un produit cristallisé, qui jouit de propriétés alcalines très-faibles. Ce dernier possède une composition analogue à celle de la thialdine, et prend naissance dans des circonstances exactement semblables : c'est pour cette raison qu'on lui donne le nom d'*hydrocyanaldine*. Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation

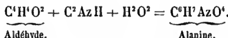


$$3(C^4H^4O^2, AzH^3) + 3CyH + 2ClH$$
$$= 3H^2O^2 + 2(ClH, AzH^3) + \underbrace{C^{18}H^{12}Az^4}_{\text{Hydrocyanaldine.}}$$

Lorsque, au lieu d'opérer de la sorte, on mélange avec de l'acide cyanhydrique une dissolution aqueuse d'aldéhydate d'ammoniaque, en employant 1 partie du premier pour 2 du second, puis qu'on ajoute au mélange un excès d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'une base particulière résultant de la soudure des trois substances mises en présence, à laquelle on donne le nom d'*alanine*.

Pour obtenir ce résultat, il est de toute nécessité de chauffer le mélange; si on l'abandonnait, en effet, à la température ordinaire, il s'en séparerait des cristaux d'hydrocyanaldine.

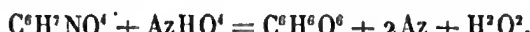
La formation de cette substance s'explique au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + C^2AzH + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Alanine.}}.$$

L'alanine cristallise sous la forme de prismes obliques à base rhombe. Les cristaux présentent un éclat nacré, sont durs et croquent sous la dent. Cette matière se combine facilement aux acides et forme des sels qui cristallisent avec facilité; elle s'unit pareillement à plusieurs sels métalliques. La réaction la plus

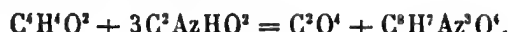
curieuse que présente cette substance, qui est isomère de l'éther carbamique, de la lactamide, ou amide lactique, et de la sarcosine, c'est de se transformer entièrement en acide lactique sous l'influence de l'acide nitreux. La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation



$$C^6H^7NO^4 + AzHO^4 = C^6H^6O^6 + 2Az + H^2O^2.$$

Cette combinaison curieuse est l'homologue du glycocolle et de la leucine, avec lesquels elle présente les plus frappantes analogies. Je vous ferai voir dans un prochain Chapitre que ce composé n'est autre que l'acide *propionamique*.

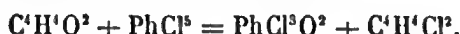
Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique à travers l'aldéhyde anhydre, en ayant soin de refroidir le mélange avec de la glace, du gaz carbonique se dégage en abondance, et l'on voit se séparer bientôt une substance épaisse qui présente l'aspect du borax calciné. Il se forme dans cette réaction diverses substances, au nombre desquelles figure un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide trigénique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



$$C^4H^4O^2 + 3C^2AzHO^2 = C^2O^4 + C^8H^7Az^3O^4.$$

L'acide trigénique se présente sous la forme de petits prismes à peine solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau. Soumis à la distillation, il commence par fondre, puis se décompose en émettant des vapeurs alcalines ; il se forme en même temps de l'acide cyanurique.

§ 414. Le perchlorure de phosphore agit vivement sur l'aldéhyde en la transformant en une combinaison isomère de la liqueur des Hollandais, à laquelle on donne le nom de *chlorure d'éthylidène*. Il se produit en même temps de l'oxychlorure de phosphore. La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$C^4H^4O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^4Cl^2.$$

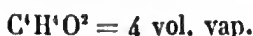
Le bromure de phosphore se comporte d'une manière analogue et donne naissance au bromure d'éthylidène isomère de la liqueur des Hollandais bromée.

L'aldéhyde s'unit aux bisulfites alcalins, avec lesquels elle forme des composés cristallisables.

L'addition d'une solution de carbonate de potasse aux cristaux précédents, en ramenant le bisulfite à l'état de sulfite neutre, détermine la séparation de l'aldéhyde, cette substance ne pouvant former de combinaison avec ce dernier sel. Le bisulfite, de même que l'ammoniaque, permet donc de séparer dans un mélange l'aldéhyde des substances qui la souillent, et, par suite, de l'obtenir à l'état de pureté.

On prépare en grand, depuis quelques années, de l'aldéhyde impure pour obtenir une belle matière colorante violette, dont on doit la découverte à M. Ch. Lauth.

La composition de l'aldéhyde est exprimée par la formule



$$C^4H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 415. A chaque alcool se rattache une substance analogue à celle dont nous venons de tracer l'histoire, et qui sert d'intermédiaire entre cet alcool et l'acide correspondant; nous ne ferons qu'indiquer sommairement les homologues de l'aldéhyde vinique, les traits que nous venons d'esquisser à l'égard de ce produit nous permettant d'en déduire les propriétés les plus saillantes de ces différents homologues.

Appendice à l'aldéhyde.

Chloral. (Éq. = 147,5.)

§ 416. Découvert par Liebig en 1832, et postérieurement étudié par M. Dumas, ce corps qui se rattache à l'aldéhyde, dont il ne diffère qu'en ce que 3 molécules d'hydrogène y sont remplacées par 3 molécules de chlore, s'obtient en faisant agir le chlore sur l'alcool absolu.

Le chloral, ayant acquis dans ces dernières années une certaine importance, par suite de ses applications en Médecine, se prépare aujourd'hui dans les arts, sur une assez grande échelle, à l'aide d'une méthode simple que je vais décrire sommairement.

On sature l'alcool absolu de chlore, d'abord à froid; puis, lorsque l'action se ralentit, on fait intervenir la chaleur en ayant soin de maintenir le chlore en grand excès. Le liquide résultant de cette action étant additionné de son volume d'acide sulfurique au maximum de concentration, il se sépare bientôt une huile qui vient nager à la surface. Cette dernière, étant décantée, fournit, par la distillation avec le quart de son poids d'acide sulfurique concentré, du chloral liquide parfaitement anhydre.

A l'état de pureté, le chloral est un liquide incolore, fluide, gras au toucher, dont les vapeurs douées d'une odeur pénétrante irritent vivement les yeux.

Sa densité à zéro est de 1,518. Il bout entre 94 et 95 degrés.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent. Sa dissolution aqueuse n'est pas troublée par les sels d'argent.

La composition du chloral étant représentée par la formule brute



$$C^4HCl^3O^2,$$

on peut se demander quelle est sa constitution. Dérive-t-il du chlorure d'acétyle par la substitution de 2 équivalents de chlore à 2 équivalents d'hydrogène? Est-ce, en un mot, du chlorure d'acétyle bichloré? Cette hypothèse présente peu de probabilités.

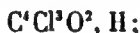
En effet, M. Wurtz ayant constaté que l'aldéhyde se change successivement sous l'influence du chlore en chlorure d'acétyle bouillant à 55 degrés, puis en chlorure d'acétyle monochloré bouillant à 105, il serait assez difficile d'admettre que le produit de substitution supérieure eût un point d'ébullition moins élevé (94 degrés).

Le chloral ne dérive donc pas du chlorure d'acétyle



$$C^4H^3O^2, Cl.$$

L'hydrogène typique de l'aldéhyde est en effet conservé dans ce produit, qui deviendrait alors de l'*hydrure de trichloracétyle*



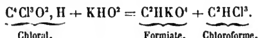
$$C^4Cl^3O^2, H;$$

et ce qui le prouve d'une manière évidente, c'est que ce composé se comporte à l'égard des bisulfites alcalins, de l'ammo-

niaque, de l'acide sulfhydrique, etc., à la manière de l'aldéhyde elle-même.

§ 417. Cela posé, je vais passer en revue très-rapidement les réactions principales du chloral.

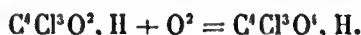
Chauffé avec une dissolution de potasse, il se dédouble en chloroforme et formiate :



$$\underbrace{C^4Cl^3O^2, H}_{\text{Chloral.}} + KHO^2 = \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Formiate.}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}}$$

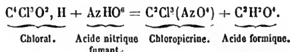
Chauffé avec une solution d'éthylate de potasse ou de soude, il donne du chloroforme et de l'éther formique.

L'acide nitrique fumant le convertit en acide trichloracétique



$$C^4Cl^3O^2, H + O^2 = C^4Cl^3O^4, H.$$

Si l'on distille le mélange de ces corps, on obtient indépendamment de cet acide un mélange d'acide formique et de chloropicrine, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4Cl^3O^2, H}_{\text{Chloral.}} + \underbrace{AzHO^6}_{\text{Acide nitrique fumant.}} = \underbrace{C^2Cl^3(AzO^4)}_{\text{Chloropicrine.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}}$$

Le chloral, en réagissant sur les hydrocarbures de la série aromatique en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, se comporte, suivant M. Bayer, à la manière des aldéhydes normales.

Agite-t-on, en effet, un mélange de 2 molécules de benzine et de 1 molécule de chloral avec son volume d'acide sulfurique, on observe un échauffement accompagné de la séparation d'une couche huileuse de couleur bleue. Cette dernière étant décantée, puis agitée avec de nouvel acide sulfurique, il s'y forme bientôt une bouillie cristalline qui, lavée d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, laisse finalement une substance solide qui, dissoute dans l'alcool, s'en dépose par l'évaporation sous la forme de lamelles brillantes fusibles à 64 degrés, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{28}H^{11}Cl^3 = C^4HCl^3(C^{12}H^5)^2,$$

qu'on peut considérer comme dérivant de



$$C^4H^6.$$

Cette combinaison éprouve, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse bouillante, le dédoublement suivant :



$$C^4HCl^3(C^{12}H^5)^2 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^4Cl^2(C^{12}H^5)^2$$

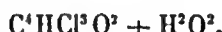
le nouveau produit, qui cristallise en prismes aplatis, fusibles à 80 degrés, pouvant être considéré comme se rattachant à l'éthylène



$$C^4H^4,$$

dans lequel deux des équivalents d'hydrogène seraient remplacés par Cl^2, et les deux autres par $(C^{12}H^5)^2$.

§ 418. Lorsqu'on ajoute au chloral de l'eau par petites portions, il s'échauffe et se transforme en une masse cristallisée qui n'est autre qu'un hydrate parfaitement défini dont la composition est représentée par la formule

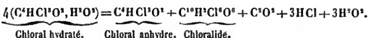


$$C^4HCl^3O^2 + H^2O^2.$$

Ce produit se dissout facilement dans l'eau qui l'abandonne par l'évaporation dans le vide, sous la forme de tables rhomboïdales volumineuses. Il bout sans altération à 120 degrés. Le nombre trouvé par M. Dumas pour la densité de sa vapeur semble indiquer qu'au-dessus de cette température ce composé se dédouble en chloral anhydre et en eau.

Cet hydrate se scinde au contact de l'acide sulfurique concentré en chloral anhydre et en chloralide ; on constate, en outre, un dégagement d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone.

Ce dédoublement s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{4(C^4HCl^3O^2, H^2O^2)}_{\text{Chloral hydraté.}} = \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral anhydre.}} + \underbrace{C^{10}H^2Cl^6O^6}_{\text{Chloralide.}} + C^2O^2 + 3HCl + 3H^2O^2.$$

Lorsqu'on abandonne à lui-même pendant longtemps le chloral dans des tubes scellés, soit au contact de l'acide sulfurique, soit en présence d'une petite quantité d'eau, il se change en une modification insoluble désignée sous le nom de *métachloral*.

La transformation du chloral en chloroforme et formiate, qui s'opère si facilement au contact des alcalis, paraît susceptible de se réaliser au sein de l'organisme, et M. O. Liebreich a constaté les effets anesthésiques du chloroforme chez des individus auxquels il avait administré du chloral. Ce dédoublement du chloral en chloroforme se produirait, d'après M. Personne, à qui l'on doit de nombreuses expériences sur ce sujet intéressant, en présence du sang qui possède, comme on sait, des propriétés alcalines. En faisant passer un courant d'air à travers du sang extrait de la veine jugulaire d'un chien à qui il avait fait prendre du chloral et dirigeant cet air dans un tube chauffé au rouge, il constata qu'au sortir de ce dernier cet air jouissait de la propriété de précipiter le chlorure d'argent, par suite de la présence d'une certaine quantité de chlore provenant de la décomposition du chloroforme au contact de parois chauffées.

Aldéhyde propylique. (Éq. = 58.)

§ 419. Lorsqu'on fait agir sur l'alcool propylique à une basse température un mélange d'acide sulfurique faible et de bichromate de potasse, il se produit un mélange d'acide propionique, de propionate de propyle et d'aldéhyde propylique, qui renferme, en outre, un peu d'alcool propylique inattaqué.

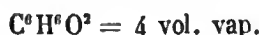
En soumettant ce mélange à des distillations fractionnées, combinées avec l'action de substances déshydratantes, MM. Pierre et Puchot sont parvenus à en séparer de l'*aldéhyde propylique* sensiblement pure.

C'est un liquide incolore, très-mobile, dont l'odeur suffocante rappelle celle de l'aldéhyde vinique. Elle bout régulièrement à la température de 46 degrés, sous la pression de $0^m,760$. Elle s'acidifie avec une très-grande facilité : aussi est-il très-difficile de l'obtenir entièrement exempte d'acide propionique. Sa densité est de

0,832..................	à 0°
0,810..................	à 9,7
0,790..................	à 32,6

L'aldéhyde propylique réduit facilement l'azotate d'argent et donne un dépôt métallique d'autant plus adhérent qu'il s'est produit avec plus de lenteur. Le nombre trouvé pour le point d'ébullition de l'aldéhyde propylique, par MM. Pierre et Puchot, est très-différent de ceux qu'ont donnés MM. Chancel et Guckelberger. Comme les premiers ont opéré sur des quantités de matières plus considérables et qu'ils ont pu plus facilement en opérer la purification, il est probable qu'il se rapproche davantage de la vérité.

La composition de l'aldéhyde propylique est représentée par la formule



$$C^6H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Hydrure de butyryle ou aldéhyde butyrique.

(Éq. = 72.)

§ 420. M. Chancel a signalé, parmi les produits nombreux qui prennent naissance dans la distillation du butyrate de chaux, l'existence d'un liquide huileux présentant la composition de l'aldéhyde butyrique et se convertissant en acide butyrique sous des influences oxydantes.

Ce composé, désigné par M. Chancel sous le nom de *butyral*, est un liquide incolore, très-mobile, dont l'odeur est pénétrante et la saveur brûlante. Sa densité est de 0,821 à 22 degrés. Il bout à 95 degrés. L'air surtout, sous l'influence du noir de platine, le convertit rapidement en acide butyrique.

On obtient une substance analogue bouillant entre 70 et 75 degrés, en distillant des matières animales, caséine, albumine ou gélatine, avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. On peut également obtenir l'aldéhyde butyrique dans un état de pureté parfaite, en distillant un mélange à équivalents égaux de butyrate et de formiate de chaux. Ainsi préparée, cette substance présente l'identité la plus complète avec celle qui prend naissance dans l'oxydation des matières protéiques et gélatineuses.

MM. Pierre et Puchot, qui ont opéré sur d'assez grandes quantités d'alcool butylique pour la préparation de cette aldé-

hyde, lui assignent un point d'ébullition moins élevé, mais qui se rapproche beaucoup de celui de la substance préparée par les deux méthodes précédentes. Ce composé serait-il différent du précédent ou les différences tiendraient-elles à quelque impureté? C'est à des recherches ultérieures à le démontrer. Ce produit et celui découvert par M. Chancel, quoique présentant sensiblement les mêmes caractères, diffèrent cependant l'un de l'autre par quelques propriétés ; ainsi, tandis que celui qu'on obtient par la distillation du butyrate de chaux bout à 95 degrés, le second bout entre 70 et 75 degrés, et, de plus, la densité du premier est un peu plus forte que celle du second.

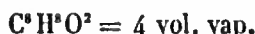
Peu solubles dans l'eau tous deux, ils se dissolvent en toute proportion dans l'alcool; tous deux s'acidifient promptement en se transformant en acide butyrique.

Tandis que le produit de M. Chancel ne paraît former aucune combinaison avec l'ammoniaque gazeuse, celui de MM. Pierre et Puchot s'y unit avec la plus grande facilité, en donnant de fort beaux cristaux, qui se présentent sous la forme d'octaèdres aigus à base rhombe.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, ce dernier forme un produit sulfuré ressemblant à la thialdine et doué comme cette substance de propriétés basiques. Il s'unit pareillement aux bisulfites alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées analogues à celles que produit l'aldéhyde vinique, propriétés qu'on ne retrouve pas dans la substance de M. Chancel.

Les résultats fournis par l'action de quelques réactifs sur le butyral, et notamment celle du perchlorure de phosphore, ont conduit M. Friedel à considérer ce composé non comme l'aldéhyde propylique, mais bien comme l'acétone méthylpropylique qui en possède exactement la composition. Cette différence dans la constitution de ces deux produits expliquerait ainsi très-nettement la différence de leurs propriétés.

La composition de l'hydrure de butyryle est représentée par la formule



$$C^8H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Hydrure de valéryle ou aldéhyde valérique.
(Éq. = 86.)

§ 421. Ce composé s'obtient à l'état de mélange avec la valérone dans la distillation sèche du valérate de baryte ; on l'obtient également en petite quantité par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'huile de ricin ; mais la méthode la plus avantageuse à suivre pour la préparation de ce produit consiste à faire réagir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'alcool amylique. Les proportions qui fournissent le meilleur résultat sont les suivantes :

Alcool amylique..........................	11 parties.
Bichromate de potasse.....................	$12\frac{1}{2}$ »
Acide sulfurique au maximum de concentration.	$16\frac{1}{2}$ »

On étend l'acide de son volume d'eau, puis on le mélange graduellement avec l'huile, en ayant soin de refroidir ; on introduit ensuite la solution chaude de bichromate de potasse dans une cornue spacieuse, et l'on y fait arriver par petites portions le mélange précédent. La chaleur dégagée par la réaction est assez considérable pour entraîner la majeure partie de l'hydrure de valéryle ; on achève la distillation au moyen de la chaleur.

Le liquide condensé dans le récipient, lavé avec une dissolution étendue de potasse, puis agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude, fournit des cristaux qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool ; on distille enfin ces derniers avec du carbonate de soude. On recueille alors une huile qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on soumet ensuite à la distillation.

§ 422. L'hydrure de valéryle est un liquide limpide, incolore, bouillant à 110 degrés. Sa densité est de 0,820 ; la densité de sa vapeur est égale à 2,96. Sa saveur est brûlante, son odeur vive et pénétrante ; il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Sous l'influence de l'oxygène et du noir de platine, l'hydrure de valéryle se transformo rapidement en acide valé-

rique; tous les corps oxydants lui font subir la même transformation.

En présence de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure de valéryle donne un produit solide cristallisable, qui probablement est l'homologue de la thialdine.

Ce composé s'unit immédiatement aux bisulfites alcalins, à la manière de l'aldéhyde ordinaire, et forme des produits très-nettement déterminés.

Il est probable que la substance qui prend naissance dans la distillation du valérate de chaux en même temps que la valérone, et qu'on désigne sous le nom de *valéral*, est un acétone comme le butyral.

D'après M. Riban, lorsqu'on fait agir pendant plusieurs jours des copeaux de zinc sur de l'aldéhyde valérique maintenue dans des tubes scellés à la température de 180 degrés, cette dernière se polymérise comme l'aldéhyde vinique avec élimination d'eau. Le produit principal, que l'on isole par des distillations fractionnées, a pour formule



$$C^{20}H^{18}O^2.$$

Sa formation s'explique d'après l'équation



$$2\,(C^{10}H^{10}O^2) = H^2O^2 + C^{20}H^{18}O^2.$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur douce, avec un arrière-goût sucré. Sa densité est de 0,944 à zéro. Il bout à 190 degrés et s'oxyde rapidement à l'air.

La composition de l'hydrure de valéryle est exprimée par la formule



$$C^{10}H^{10}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Aldéhyde caproïque. (Éq. = 100.)

§ 423. En soumettant à la distillation sèche un mélange de caproate et de formiate de chaux desséchés avec soin, M. Rossi s'est procuré un liquide qui présente toutes les propriétés qu'on est en droit d'attendre de l'aldéhyde caproïque.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, qui

bout à 121 degrés. Agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude, il se concrète en un produit cristallisable, d'où les carbonates alcalins mettent en liberté l'aldéhyde caproïque. Cette dernière, dissoute dans l'acide acétique, étant traitée par l'amalgame de sodium, se transforme en alcool hexylique bouillant à 150 degrés.

La composition de l'aldéhyde caproïque est représentée par la formule



$$C^{12}H^{12}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE D'ŒNANTHYLE, OU ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.
(Éq. = 114.)

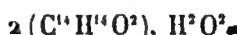
§ 424. Ce produit s'obtient par la distillation sèche de l'huile de ricin. Le liquide condensé dans le récipient est très-complexe : il se compose d'hydrure d'œnanthyle, d'acide œnanthylique, d'un peu d'acroléine, ainsi que des acides gras solides qui ont pu se trouver entraînés. Pour retirer de ce mélange l'aldéhyde œnanthylique, on l'agite avec une dissolution alcaline qui ne dissout que les acides, on purifie l'huile insoluble par une digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification.

Il est préférable, après avoir traité le produit brut de la distillation par du carbonate de soude, d'agiter l'huile surnageante avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude ; on obtient de cette façon une belle combinaison cristallisée qu'on purifie par de nouvelles cristallisations et dont on isole l'hydrure d'œnanthyle en la décomposant à chaud par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

§ 425. L'hydrure d'œnanthyle est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur pénétrante et aromatique ; sa saveur, d'abord sucrée, présente un arrière-goût fort acre. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,827 à 17 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,170 ; il bout vers 156 degrés.

L'hydrure d'œnanthyle se combine à l'eau lorsqu'on l'expose humide à l'action d'un froid prolongé : on obtient ainsi des cristaux parfaitement définis qui renferment 1 équivalent d'eau pour

1 équivalent d'hydrure d'œnanthyle, dont la composition est par conséquent représentée par la formule



$$2\,(C^{14}H^{14}O^{2}),\ H^{2}O^{2}.$$

L'hydrure d'œnanthyle absorbe rapidement l'oxygène en présence du noir de platine et se convertit en acide œnanthylique; la même transformation se produit sous l'influence de corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, ou, ce qui revient au même, d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Fait-on agir à froid l'acide azotique ordinaire sur l'hydrure d'œnanthyle, il le transforme en un corps polymère, le *métœnanthol*. Distille-t-on le mélange, il se forme de l'acide œnanthylique. Verse-t-on de l'hydrure d'œnanthyle goutte à goutte sur de l'acide azotique fumant, une réaction des plus vives se produit, accompagnée de la production de plusieurs acides de la série grasse.

Emploie-t-on l'acide chromique en dissolution étendue, il opère progressivement et complétement la transformation de l'hydrure d'œnanthyle en acide œnanthylique, tandis que, versé goutte à goutte sur de l'acide chromique cristallisé, ce même produit s'enflamme en produisant une violente explosion.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'hydrure d'œnanthyle et qu'on verse dans la liqueur une dissolution d'azotate d'argent, il se produit une masse blanche qui se décompose, à l'aide de la chaleur, en produisant un miroir métallique analogue à celui que fournit l'aldéhyde dans les mêmes circonstances.

Le gaz ammoniac sec est vivement absorbé par l'hydrure d'œnanthyle; la matière s'échauffe notablement, ce qui semble bien indiquer qu'il s'est produit une combinaison, mais celle-ci ne paraît pas présenter une grande stabilité.

Sous l'influence simultanée de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure d'œnanthyle donne un produit huileux, pesant, doué d'une odeur sulfurée désagréable, mais qui ne présente aucun caractère défini.

L'hydrure d'œnanthyle forme, avec l'ammoniaque et le sulfure de carbone, une combinaison cristallisée.

L'hydrure d'œnanthyle s'unit aux bisulfites alcalins avec dé-

gagement de chaleur, et forme des combinaisons nettement cristallisées.

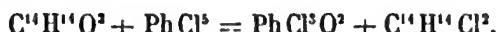
Une dissolution très-concentrée de potasse caustique dédouble l'hydrure d'œnanthyle en acide œnanthylique, qui s'unit à la matière alcaline, et en une huile plus riche en carbone, qu'on considère comme l'alcool œnanthylique ; mais cette réaction ne paraît pas parfaitement nette. Versé goutte à goutte sur de la potasse en fusion, l'hydrure d'œnanthyle se transforme en œnanthylate de potasse, avec dégagement d'hydrogène



$$C^{14}H^{14}O^2 + KHO^2 = C^{14}H^{13}KO^4 + H^2.$$

En réagissant sur les ammoniaques composées, l'hydrure d'œnanthyle donne naissance à des diamines.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure d'heptylène. En effet, on a



$$C^{14}H^{14}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^{14}Cl^2.$$

La composition de l'hydrure d'œnanthyle est représentée par la formule



$$C^{14}H^{14}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

DEUXIÈME GROUPE.

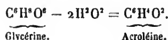
(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^{2}$.)
(Dérivés des alcools de la forme : $C^{2m}H^{2m}O^{2}$.)

Acroléine ou aldéhyde allylique. (Éq. = 56.)

§ 426. A l'alcool allylique se rattache un composé connu depuis longtemps sous le nom d'*acroléine,* qui présente à son égard des relations semblables à celles qu'on observe entre l'aldéhyde et l'alcool vinique. Ce corps, qui constitue la vapeur âcre qui se développe dans la distillation des graisses et des huiles grasses, peut s'obtenir avec facilité par l'action des corps avides d'eau sur la glycérine, tels que l'acide phosphorique anhydre ou le bisulfate de potasse.

A cet effet, on introduit dans une cornue spacieuse un mélange de glycérine et de bisulfate de potasse dont on élève graduellement la température jusqu'à ce que la réaction se manifeste. Le produit de la distillation vient se condenser dans un récipient refroidi fortement, à la tubulure duquel on adapte un long tube destiné à conduire dans une bonne cheminée les vapeurs non condensées qui irritent vivement les yeux. Le produit distillé se sépare en deux couches, dont la supérieure est l'acroléine impure. On la sépare par décantation, puis on la fait digérer sur de la litharge jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de réaction acide. On distille enfin ce produit au bain-marie, non sans l'avoir préalablement desséché sur du chlorure de calcium fondu. Comme cette substance s'oxyde très-rapidement à l'air, il est important d'opérer dans des appareils bien secs remplis d'acide carbonique ou d'hydrogène.

Sa formation, au moyen de la glycérine, peut s'exprimer facilement au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} - 2H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{6}H^{4}O^{2}}_{\text{Acroléine.}}$$

§ 427. A l'état de pureté, l'acroléine est un liquide incolore, plus léger que l'eau, limpide et très-réfringent. Sa saveur est brûlante. Sa vapeur irrite fortement les yeux et les organes respiratoires. Il suffit d'en répandre quelques gouttes dans une chambre pour en rendre l'atmosphère irrespirable; délayée dans beaucoup d'air, son odeur n'est pas désagréable. Elle bout à 52 degrés.

Elle exige 40 parties d'eau pour se dissoudre; l'alcool et l'éther la dissolvent en plus forte proportion. Récemment préparée, sa dissolution est neutre, mais elle s'acidifie rapidement au contact de l'air.

Elle tend, à la manière de l'aldéhyde, à se modifier isomériquement et beaucoup plus promptement encore. Dans l'espace de quelques jours elle se convertit en effet, même dans des vases fermés, en une substance blanche, floconneuse, à laquelle M. Redtenbacher donne le nom de *disacryle*, qui, très-probablement, est un polymère de l'acroléine. Elle se concrète même quelquefois immédiatement après sa préparation dans des tubes scellés à la lampe. La même transformation s'opère quelquefois sous l'eau ; cette dernière retient alors en dissolution des acides allylique, acétique et formique.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique forment avec l'acroléine des combinaisons définies. Le chlorhydrate se présente sous la forme de petits cristaux veloutés, fusibles à 32 degrés.

Lorsqu'on décompose le chlorhydrate d'acroléine par la potasse sous l'influence de la chaleur, il passe à la distillation une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse d'aiguilles déliées. Ce composé, qu'on désigne sous le nom de *métacroléine*, est un isomère de l'acroléine.

Elle fond à 50 degrés et repasse à l'état d'acroléine, sous l'influence de la chaleur. Mise en présence de l'acide chlorhydrique, elle régénère le chlorhydrate qui lui a donné naissance.

Lorsqu'on la mélange avec de la potasse ou de la soude caustique, son odeur irritante disparaît pour faire place à celle de la cannelle, et l'on obtient des produits résineux.

Du gaz ammoniac dirigé dans une solution éthérée d'acroléine

détermine la formation d'une substance blanche et indifférente, en même temps que toute odeur disparaît.

On peut également obtenir cette substance en faisant arriver les vapeurs d'acroléine dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

La formation de ce produit, accompagnée d'une séparation d'eau, peut s'exprimer de la manière suivante :



$$2(C^6H^4O^2) + AzH^3 = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^9AzO^2}_{\text{Acroléine ammoniaque}}.$$

Soumise à la distillation, l'acroléine ammoniaque se dédouble en eau et en une base isomère de l'aniline, la *picoline*, sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Le chlore et le brome l'attaquent en donnant naissance à des huiles pesantes, qui sont probablement des produits de substitution.

L'acroléine, de même que l'aldéhyde, se trouve placée sur la limite des acides et des corps neutres; ajoute-t-on à sa solution aqueuse de l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc dont la composition est probablement exprimée par la formule



$$C^6H^3AgO^2;$$

mais bientôt ce précipité se réduit spontanément en produisant de l'acrylate.

Tous les corps qui cèdent facilement de l'oxygène transforment l'acroléine en acide allylique (acrylique). Telle est la manière d'être de l'acide azotique, de l'oxyde d'argent, etc. Avec ce dernier, l'action est très-vive : il se réduit promptement en développant assez de chaleur pour faire entrer en ébullition et vaporiser une partie de l'acroléine; il se produit en même temps de l'acrylate d'argent qui demeure en dissolution.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acroléine en dichlorure d'allylène et en un second chlorure huileux qui paraît isomérique avec ce dernier.

Cette action, analogue à celle que présente l'aldéhyde vinique,

peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$C^6H^4O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^6H^4Cl^2.$$

Cette substance, beaucoup plus altérable encore que l'aldéhyde, nous présente, comme on voit, avec elle, dans ses réactions, une très-grande analogie.

La composition de l'acroléine est représentée par la formule



$$C^6H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ALDÉHYDE CROTONIQUE. (Éq. = 70.)

§ 428. Lorsqu'on chauffe en vase clos, à 100 degrés, de l'aldéhyde avec de petites quantités de chlorure de zinc en présence d'une faible proportion d'eau, on observe, suivant M. Kekulé, la formation d'une substance découverte antérieurement par M. Baüer et désignée par lui sous le nom d'*acraldéhyde*.

Ce produit, qui n'est autre que l'*aldéhyde crolonique*, se présente, après purification, sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur très-irritante, et bouillant entre 103 et 105 degrés.

Exposé à l'air, il en attire assez rapidement l'oxygène et se convertit en acide crotonique fusible à 73 degrés. Il réduit l'oxyde d'argent à la manière de l'acroléine avec formation de crotonate d'argent, d'où l'on extrait un acide fondant pareillement à 73 degrés.

La formation de l'aldéhyde crotonique au moyen de l'aldéhyde vinique s'explique facilement au moyen de l'équation



$$2(C^4H^4O^2) = H^2O^2 + C^8H^6O^2.$$

Le perchlorure de phosphore agit sur l'aldéhyde crotonique de la même manière que sur ses congénères et donne un dichlorure liquide avec formation de chloroxyde de phosphore. On a



$$C^8H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^8H^6Cl^2.$$

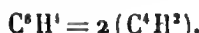
Ce dichlorure bout entre 120 et 127 degrés. Sa densité est de 1,131. Au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, il perd

une portion de son chlore à l'état de chlorure de potassium et se transforme en un liquide plus léger que l'eau, dont l'odeur, assez suave, rappelle celle des hydrocarbures chlorés. Sa composition est probablement représentée par la formule



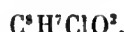
$$C^8H^5Cl.$$

Si l'on parvenait à en éliminer HCl, on obtiendrait le diacétylène



$$C^8H^4 = 2(C^4H^2).$$

Lorsqu'on sature l'aldéhyde crotonique par du gaz chlorhydrique, il se sépare des cristaux blancs formés par l'union de ces deux substances. Ces cristaux, qui se présentent sous la forme d'aiguilles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et qui fondent entre 96 et 97 degrés, ne seraient autres que l'aldéhyde chlorobutyrique



$$C^8H^7ClO^2.$$

En traitant de l'aldéhyde vinique, nous avons vu que cette substance se transformait d'abord en une combinaison de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde, puis en chlorure d'acétyle, etc. En épuisant cette action, MM. Kræmer et Pinner ont obtenu divers produits, au nombre desquels figure un composé qui présente une grande ressemblance avec le chloral, et que, pour cette raison, ils désignent sous le nom de *chloral crotonique*. Sa composition est exprimée par la formule



$$C^8H^3Cl^3O^2.$$

Lorsqu'on fait digérer ce produit avec le double de son poids d'acide nitrique fumant dans lequel il se dissout, il se transforme, du jour au lendemain, par oxydation, en *acide trichlorocrotonique*



$$C^8H^3Cl^3O^4.$$

La composition du chloral crotonique est représentée par la formule



$$C^8H^6O^2.$$

§ 429. Gerhardt, ayant soumis l'essence de camomille romaine à l'action de la potasse hydratée dans un vase distillatoire, con-

stata la formation d'un acide (acide angélique) qu'accompagnait un dégagement d'hydrogène, tandis qu'il se condensait dans le récipient un liquide qu'il considéra comme un hydrocarbure. Il conclut, par suite de son expérience, que l'essence de camomille, à l'instar de l'essence de cumin, était un mélange d'un hydrocarbure et d'une aldéhyde particulière, l'*aldéhyde angélique*.

Des recherches récentes de M. E. Demarçay, exécutées dans mon laboratoire de l'École Polytechnique, ont démontré que l'essence de camomille, loin d'être une aldéhyde, était un mélange d'éthers *angélobutylique* et *angélo-amylique* qui, sous l'influence de la potasse, se dédoublent en acide angélique, qui s'y unit, et en alcools butylique et amylique, qui se condensent dans le récipient. L'aldéhyde angélique est donc encore à découvrir. On l'obtiendrait très-probablement en distillant un mélange d'angélate et de formiate de chaux desséchés, employés à équivalents égaux.

TROISIÈME GROUPE.

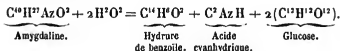
(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.)
(Dérivés des alcools de la forme : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.)

Hydrure de benzoïle ou aldéhyde benzoïque.

(Éq. = 106.)

§ 430. Ce composé se produit dans un grand nombre de circonstances ; on l'obtient de la façon la plus commode et le plus abondamment possible en soumettant le tourteau d'amandes amères à la distillation avec de l'eau. Ce produit ne préexiste pas dans ces semences, il résulte de l'action d'un ferment particulier auquel on donne le nom de *synaptase,* sur un principe cristallisable contenu dans les amandes, l'*amygdaline,* qu'on peut facilement en extraire en les traitant par l'alcool. Ce même ferment existe dans les amandes douces, qui ne diffèrent des précédentes que par l'absence de l'amygdaline.

La formation de l'hydrure de benzoïle par l'action des deux principes précédents peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^2}_{\text{Amygdaline.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + 2(\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}).$$

Pour obtenir l'essence d'amandes amères, on forme une bouillie claire avec le tourteau d'amandes réduit en poudre et de l'eau ; on introduit le mélange dans un alambic et on l'abandonne à la macération pendant vingt-quatre heures environ, après quoi l'on procède à la distillation. Afin que la matière ne s'attache pas aux parois et ne produise pas d'huile empyreumatique qui viendrait altérer la substance qu'on se propose de recueillir, il est avantageux d'effectuer la distillation au moyen de la vapeur d'eau qu'on oblige à traverser la bouillie précédente. On recueille alors un mélange d'essence et d'eau renfermant une proportion très-appréciable

d'acide cyanhydrique. On sépare l'essence de l'eau par décantation. L'eau qui surnage étant saturée de cette dernière, on peut en recueillir une nouvelle portion en soumettant ce liquide à l'action d'une distillation ménagée.

L'essence qu'on recueille ainsi n'est pas pure, elle retient tout à la fois de l'acide cyanhydrique et de l'acide benzoïque. Pour la purifier, il faut la soumettre à une distillation fractionnée, en rejetant les produits recueillis au commencement et à la fin de l'opération.

On peut également la débarrasser des acides cyanhydrique et benzoïque, en l'agitant vivement avec un lait de chaux, puis avec une dissolution de protochlorure de fer. On sépare ensuite l'essence de parties aqueuses à l'aide d'une pipette, puis on la rectifie sur de la chaux vive.

Les feuilles, l'écorce, les noyaux et les amandes de l'abricotier, du prunier, du pêcher, du merisier, etc., fournissent également de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on les distille avec de l'eau.

On peut encore se procurer de l'aldéhyde benzoïque parfaitement pure en soumettant à la distillation un mélange de benzoate et de formiate de chaux soigneusement desséchés, employés à équivalents égaux.

Le toluène bichloré, préparé à chaud, peut également fournir de l'aldéhyde benzoïque, soit en le distillant sur de l'oxyde rouge de mercure, soit en le chauffant en tubes scellés avec de l'eau distillée.

§ 431. Purifié, l'hydrure de benzoïle est un liquide huileux, incolore, réfractant fortement la lumière; sa saveur est âcre et aromatique, son odeur diffère peu de celle de l'essence brute. Sa densité est de 1,043. La densité de sa vapeur est de 3,731. Il bout à 180 degrés. Il prend feu par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme fuligineuse. Peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

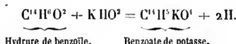
Lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube rempli de pierre ponce chauffée au rouge, ce composé se dédouble en oxyde de carbone et benzine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}.$$

Abandonné au contact de l'air, surtout lorsqu'il est humide, l'hydrure de benzoïle en absorbe l'oxygène et se transforme totalement en une matière blanche, cristallisée en aiguilles satinées qui présentent tous les caractères de l'acide benzoïque.

Chauffé avec de l'hydrate de potasse solide, il dégage de l'hydrogène et se convertit en benzoate alcalin, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{Benzoate de potasse.}} + 2H.$$

Il disparaît dans une dissolution alcoolique de potasse ; si l'on évite l'accès de l'air, il se précipite du benzoate sous la forme de paillettes cristallines ; de l'eau ajoutée à la liqueur alcaline sépare une matière huileuse, qui n'est autre chose que l'alcool benzoïque, ainsi que nous l'avons établi § 373.

Lorsque l'hydrure de benzoyle est chargé d'acide cyanhydrique, ainsi qu'il arrive pour l'essence d'amandes amères brute, il se convertit, sous l'influence de la potasse, en une substance isomère à laquelle on donne le nom de *benzoïne*. Cette dernière, qui possède exactement la composition centésimale de l'hydrure de benzoïle, n'en diffère probablement que par la condensation de ses éléments.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'aldéhyde benzoïque, donnant naissance à des composés, désignés sous les noms de *chlorure* et de *bromure de benzoïle*, qui résultent de l'enlèvement de 1 équivalent d'hydrogène à cette substance, auquel se substituerait 1 équivalent de chlore ou de brome.

D'après l'observation que j'en ai faite, ces produits prendraient également naissance dans l'action réciproque de l'acide benzoïque et du perchlorure ou du perbromure de phosphore.

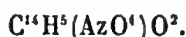
Lorsqu'on fait agir du chlore humide sur l'aldéhyde benzoïque, il se forme un produit particulier désigné par Laurent sous le nom de *benzoate d'hydrure de benzoïle*.

L'aldéhyde benzoïque ne s'unit pas au gaz chlorhydrique ; elle forme au contraire avec l'acide iodhydrique une combinaison qui, débarrassée par le bisulfite de soude de l'excès de

cette aldéhyde, se prend en une masse de cristaux d'un jaune clair qui fondent à 28 degrés.

L'acide nitrique ordinaire transforme avec lenteur l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque, même à la température de l'ébullition. L'acide nitrique fumant la dissout à la température ordinaire en dégageant beaucoup de chaleur. Ajoute-t-on de l'eau à la dissolution, il se sépare une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se concréter. Cette dernière, à laquelle on donne le nom d'*hydrure de nitrobenzoïle*, ne diffère, en effet, de l'hydrure normal que par l'introduction de 1 équivalent de vapeur nitreuse à la place de 1 équivalent d'hydrogène.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2}.$$

Ce produit n'absorbe pas l'oxygène de l'air à la manière de l'hydrure de benzoïle; mais les agents d'oxydation énergiques, l'acide chromique, par exemple, le transforment en *acide nitrobenzoïque*.

L'acide sulfurique fumant forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison particulière susceptible de produire quelques sels cristallisables dont la composition n'est pas bien définie; il se forme en outre, dans certaines circonstances qui n'ont pas été suffisamment précisées, des cristaux d'un corps neutre, insoluble dans l'eau, qu'on considère comme résultant de la combinaison de 1 équivalent d'acide benzoïque et de 2 équivalents d'hydrure de benzoïle : c'est le *benzoate d'hydrure de benzoïle* dont nous avons signalé plus haut la formation.

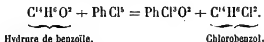
Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de benzoïle des composés cristallisables et solubles dans l'eau; on peut utiliser avec profit cette observation pour séparer l'hydrure de benzoïle de quelques huiles étrangères qui pourraient le souiller.

Chauffée en vase clos au-dessus de 200 degrés avec l'acide acétique anhydre, l'aldéhyde benzoïque s'y combine en donnant un produit résultant de l'union d'équivalents égaux de ces deux corps.

Si l'on chauffe pendant plusieurs heures en vase clos, à la température de 130 degrés, un mélange de chlorure d'acétyle

et d'aldéhyde benzoïque, il se forme de l'acide cinnamique avec élimination d'acide chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore attaque l'hydrure de benzoïle avec une extrême énergie; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un composé qui ne diffère de l'hydrure de benzoïle qu'en ce que les 2 équivalents de l'oxygène de cette substance s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore. On donne à ce produit le nom de *chlorobenzol*. Sa formation s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + \underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

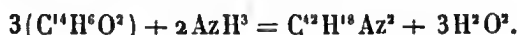
Ce dernier produit, traité par des dissolutions alcooliques de sulfures alcalins, échange tout son chlore pour une proportion équivalente de soufre, et donne naissance à un produit cristallisable en belles écailles blanches d'apparence nacrée, qu'on désigne sous le nom de *sulfobenzol.*

Ce même chlorobenzol régénère de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on le chauffe avec des oxydes de mercure et d'argent ; l'action est des plus vives.

Ce chlorobenzol, qu'on peut considérer comme le toluène bichloré, se transforme, au contact de l'acétate d'argent, en chlorure et en diacétate de benzoglycol. La saponification de cette matière au moyen de la potasse n'a pas permis d'en extraire le glycol correspondant.

§ 432. L'ammoniaque produit par sa réaction sur l'hydrure de benzoïle différents composés dont le plus important, désigné sous le nom d'*hydrobenzamide,* s'obtient par une élimination d'eau formée aux dépens de l'oxygène de l'hydrure et de l'hydrogène de l'ammoniaque.

Il est facile de se rendre compte de la production de cette substance au moyen de l'équation suivante :



$$3(C^{14}H^{6}O^{2}) + 2AzH^{3} = C^{42}H^{18}Az^{2} + 3H^{2}O^{2}.$$

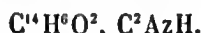
Cette substance, au contact d'une dissolution aqueuse de potasse bouillante, se change, par une simple transposition molé-

culaire, en un produit isomérique doué de propriétés alcalines très-faibles, susceptible de former avec les acides des sels cristallisables, qu'on désigne sous le nom d'*amarine*. Cette manière d'agir de l'ammoniaque établit une distinction des plus nettes entre l'hydrure de benzoïle et ses homologues et les aldéhydes du premier groupe.

L'aniline et les différentes bases ammoniacales se comportent d'une manière semblable avec l'hydrure de benzoïle.

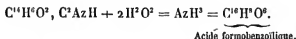
L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque engendrent, par leur réaction sur l'hydrure de benzoïle, des composés sulfurés de nature particulière, qui ne diffèrent de ce produit qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente.

L'acide cyanhydrique forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison représentée par la formule



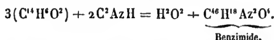
$$C^{14}H^{6}O^{2},\ C^{2}AzH.$$

Lorsqu'on évapore cette combinaison avec une dissolution aqueuse de gaz chlorhydrique, elle se transforme, en fixant les éléments de l'eau, en *acide formobenzoïlique* et ammoniaque. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



$$C^{14}H^{6}O^{2},\ C^{2}AzH + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide formobenzoïlique}}.$$

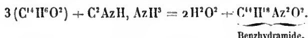
L'acide cyanhydrique engendre, par son contact avec l'aldéhyde benzoïque, un composé qui se sépare en flocons blancs lorsqu'on ajoute au mélange une solution alcoolique de potasse. La formation de ce produit, désigné par Laurent sous le nom de *benzimide*, s'explique au moyen de l'équation



$$3(C^{14}H^{6}O^{2}) + 2C^{2}AzH = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{46}H^{18}Az^{2}O^{4}}_{\text{Benzimide}}.$$

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans de l'aldéhyde benzoïque renfermant de l'acide cyanhydrique, il se forme, par un mécanisme semblable, un nouveau produit auquel Laurent donna le nom de *benzhydramide*. Sa production, entiè-

rement analogue, s'explique au moyen de l'équation



$$3(C^{14}H^6O^2) + C^2AzH, AzH^3 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{44}H^{18}Az^2O^2}_{\text{Benzhydramide.}}$$

Ces résultats, rapprochés de la formation de l'hydrobenzamide dont nous avons parlé plus haut, tout en établissant une relation de plus entre l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque, démontrent que dans les trois cas la réaction se passe entre 3 molécules de l'aldéhyde et 2 molécules des agents qui interviennent.

L'inspection des trois équations superposées qui suivent met en pleine lumière ce parallélisme de réaction :



1° $3(C^{14}H^6O^2) + 2C^2AzH = C^{46}H^{18}Az^2O^4 + H^2O^2,$



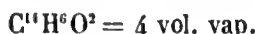
2° $3(C^{14}H^6O^2) + C^2AzH, AzH^3 = C^{44}H^{18}Az^2O^2 + 2H^2O^2,$



3° $3(C^{14}H^6O^2) + AzH^3 = C^{42}H^{18}Az^2 + 3H^2O^2.$

Si la plupart des réactions fournies par le contact d'un grand nombre d'agents chimiques avec l'aldéhyde benzoïque et ses homologues établissent des analogies étroites entre ces substances et les aldéhydes de la première famille, d'une autre part l'action de l'ammoniaque, ainsi que celle des acides sulfhydrique et cyanhydrique, en nous révélant des différences très-tranchées entre ces deux groupes de composés, nous montre qu'entre des corps de fonctions très-semblables les analogies qu'on se croit en droit d'établir sont quelquefois en défaut.

La composition de l'aldéhyde benzoïque est représentée par la formule



$$C^{14}H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE CUMYLE, OU ALDÉHYDE CUMINIQUE.

(Éq. = 148.)

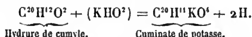
§ 433. Ce produit, que renferme la graine du cumin, est accompagné dans la semence d'un hydrogène carboné liquide dont on le sépare au moyen de la distillation. A cet effet, on introduit l'essence brute dans une cornue qu'on chauffe au bain d'huile entre

200 et 210 degrés, et continuant l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. On change alors de récipient, et l'on distille le résidu dans un courant d'acide carbonique. Il est préférable d'agiter l'essence de cumin brute avec une solution moyennement concentrée d'un bisulfite alcalin ; on obtient alors une masse cristallisable qu'on sépare des matières étrangères en la comprimant entre des doubles de papier buvard ; on met ensuite en liberté l'hydrure de cumyle pur, en chauffant les cristaux avec une dissolution étendue de potasse caustique ou d'un carbonate alcalin.

§ 434. A l'état de pureté, c'est un liquide de couleur légèrement ambrée, présentant l'odeur forte et désagréable du cumin et doué d'une saveur âcre et brûlante. Il bout à 220 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,240.

Maintenu pendant un certain temps au contact de l'air à une température voisine de son point d'ébullition, il s'altère, se colore et se résinifie en produisant une certaine quantité d'acide cuminique.

L'hydrate de potasse solide le transforme rapidement à la température de 200 degrés en acide cuminique. Cette transformation, entièrement calquée sur celle que produit l'hydrure de benzoïle, peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Hydrure de cumyle.}} + (KHO^{2}) = \underbrace{C^{20}H^{11}KO^{4}}_{\text{Cuminate de potasse.}} + 2H.$$

Lorsqu'au lieu d'opérer ainsi que nous venons de le dire, on abandonne pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire un mélange d'aldéhyde cuminique et de potasse en solution alcoolique, il se sépare des cristaux de cuminate de potasse, tandis que l'alcool retient en dissolution un mélange d'alcool cuminique et de cymène.

Tous les corps oxydants, tels que l'acide azotique étendu, l'acide chromique, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, le chlore humide, etc., transforment l'hydrure de cumyle en acide cuminique.

Le potassium attaque l'hydrure de cumyle à l'aide d'une douce chaleur. De l'hydrogène se dégage, et l'on obtient une masse gélatineuse amorphe, qui ne diffère de l'hydrure de cumyle que par

la substitution de 1 molécule de potassium à 1 molécule d'hydrogène, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *cumylure de potassium*.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'hydrure de cumyle en donnant naissance à des produits dérivés par substitution.

Les bisulfites alcalins se combinent avec ce produit comme avec l'hydrure de benzoïle en donnant des produits cristallisés.

La combinaison formée par le sulfite de potasse cristallise en paillettes brillantes; le sulfite de soude donne naissance à des aiguilles incolores.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque réagissent pareillement sur l'hydrure de cumyle en le transformant en des produits qui n'en diffèrent qu'en ce que tout l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente.

Enfin le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'hydrure de cumyle, en le transformant en *chlorocumol*, homologue du chlorobenzol.

La composition de l'hydrure de cumyle est exprimée par la formule



$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

§ 435. On rencontre dans plusieurs graines de la famille des ombellifères, et notamment dans l'anis, la badiane, le fenouil, l'estragon, des produits huileux dont la composition est entièrement identique à l'hydrure de cumyle, mais dont la constitution et les propriétés sont essentiellement différentes. Nous avons vu que le principe cristallisable contenu dans les essences pouvait être considéré comme une sorte de phénol.

QUATRIÈME GROUPE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-10}O^2$.)
(Dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.)

Aldéhyde cinnamique. (Éq. = 132.)

§ 436. C'est un des principes constituants des essences de cannelle et de cassia. Pour le séparer des substances étrangères qui l'accompagnent dans ces essences, MM. Dumas et Peligot conseillent d'ajouter à l'essence brute de l'acide azotique concentré par petites portions et d'abandonner le mélange à lui-même, dans un endroit frais, à l'abri de l'humidité. L'aldéhyde et l'acide s'unissent en formant une masse nettement cristallisée qu'on fait égoutter sur du papier buvard dans lequel s'imbibe la matière qui souille les cristaux. Lorsque ces derniers sont bien secs, on les traite par l'eau qui s'empare de l'acide et met l'aldéhyde en liberté.

M. Bertagnini fait usage de bisulfite de potasse qui s'unit à l'aldéhyde en formant une combinaison cristallisée, tandis que l'hydrocarbure qui l'accompagne demeure liquide et se trouve éliminé. Les cristaux sont pressés dans du papier buvard jusqu'à ce qu'ils soient complétement secs; on les traite alors par de l'acide sulfurique étendu. De l'acide sulfureux se dégage, tandis que l'aldéhyde vient former une couche huileuse à la surface. On lave cette dernière à plusieurs reprises, on la dessèche, puis on la rectifie.

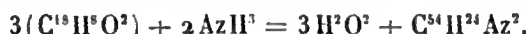
Cette méthode, qui exige des manipulations aussi longues que la précédente, présente sur elle l'avantage de permettre d'isoler l'hydrocarbure.

§ 437. L'aldéhyde cinnamique bien pure, immédiatement après sa distillation, est une huile incolore, limpide, un peu plus pesante que l'eau. Elle se colore rapidement à l'air et finit par se résinifier en partie; il s'y développe en même temps de l'acide cin-

namique. Chauffée avec de l'acide azotique de concentration moyenne, elle donne de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque ou de l'acide nitrobenzoïque, suivant la durée du contact.

Lorsqu'on laisse tomber cette huile goutte à goutte sur de l'hydrate de potasse fondu, de l'hydrogène se dégage, et l'on obtient comme résidu du cinnamate de potasse.

L'ammoniaque convertit l'aldéhyde cinnamique en *cinnhydramide*. La réaction, analogue à celle que nous avons indiquée relativement à l'aldéhyde benzoïque, s'exprime par l'équation



$$3(C^{18}H^8O^2) + 2AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{54}H^{24}Az^2.$$

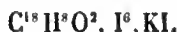
C'est un produit solide et cristallisable.

Le chlore donnne avec l'aldéhyde cinnamique une série de produits de substitution. L'un d'eux, très-nettement cristallisé, a reçu de MM. Dumas et Peligot le nom de *chlorocinnose;* il a pour formule



$$C^{18}H^4Cl^4O^2.$$

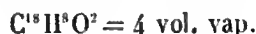
L'eau chargée d'aldéhyde cinnamique et mélangée avec une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium, étant abandonnée à une basse température, laisse déposer une matière cristallisée dont la composition est représentée par la formule



$$C^{18}H^8O^2, I^6, KI.$$

L'aldéhyde cinnamique présentant les caractères fondamentaux des autres aldéhydes, il serait superflu d'y revenir.

La composition de l'aldéhyde cinnamique est représentée par la formule



$$C^{18}H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$



CHAPITRE VI.

ACÉTONES.

Généralités sur les acétones. Relations qui existent entre ces composés et les aldéhydes. Examen des divers modes de génération de ces produits. — Élode détaillée de l'acétone acétique; mode de production; propriétés physiques. — Actions des réactifs : oxygène, chlore, brome, potasse, acides sulforiqoe, azolique, ammoniaqne, sulfhydrate d'ammoniaque. — Chlorure de phosphore. — Acide cyanhydrique. — Synthèse de l'acétone : Butyrone, valérone, etc. — Acétones se rapportant à la série aromatiqoe : Benzophénone, méthylbenzoïle, etc.

§ 438. On donne le nom d'*acétones* à des composés qui se rattachent aux aldéhydes, dont les fonctions chimiques sont exactement semblables, et dont l'acétone acétique, que nous étudierons aussi complétement que possible, afin de bien fixer les fonctions de ces corps, peut être considérée comme le type. On peut les considérer comme résultant de l'accouplement d'un radical d'acide monoatomique avec un radical d'alcool également monoatomique.

Elles prennent naissance dans la distillation sèche des sels de baryte ou de chaux des acides monobasiques (acétique, butyrique, benzoïque). On peut représenter cette génération au moyen de l'équation



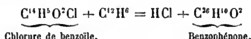
$$(C^{2m}H^{2n-1}CaO^4)^2 = C^2O^4,\ 2CaO + C^{2m}H^{2n-1},\ C^{2m-2}H^{2n-1}O^2.$$

La distillation du sel de chaux ou de baryte d'un acide bien pur ne fournit pas une acétone unique, lorsqu'on opère sur des quantités un peu notables de ce sel, il se produit constamment d'autres acétones dans lesquelles les deux radicaux hydrocarbonés ne sont pas identiques : on leur donne le nom d'*acétones mixtes*. Ces composés se produisent en quantités considérables, lorsqu'au lieu de distiller le sel d'un seul acide on soumet à la même opération un mélange de deux sels de chaux bien desséchés, employés à équivalents égaux. C'est principalement aux recherches

de MM. Chancel, Williamson, Limpricht et Friedel que nous devons la connaissance de ces intéressants composés.

On peut encore se procurer des acétones au moyen de deux méthodes générales que nous allons exposer très-sommairement.

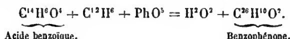
La première, due à MM. Grucarevic et Merz, consiste à faire réagir le chlorure du radical d'un acide déterminé sur l'hydrocarbure correspondant en présence du zinc. C'est ainsi qu'avec le chlorure de benzoïle et la benzine on obtient la *benzophénone*. En effet, on a



$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + C^{12}H^6 = HCl + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzophénone.}}$$

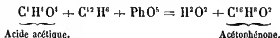
le zinc n'entrant point ici en réaction et ne paraissant agir que par sa présence, comme dans la méthode imaginée par M. Zincke pour la production d'hydrocarbures, que nous avons fait connaître § 34.

Dans la seconde méthode, qui est due à M. Zincke, on fait agir l'acide phosphorique anhydre sur un mélange d'un acide et de l'hydrocarbure qui lui correspond. En remplaçant le chlorure de benzoïle de l'expérience précédente par l'acide benzoïque, on obtiendrait pareillement la benzophénone, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + C^{12}H^6 + PhO^5 = H^2O^2 + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzophénone.}}.$$

En faisant agir soit sur le chlorure d'acide, soit sur l'acide lui-même, un hydrocarbure autre que celui qui s'y rattache, on devrait obtenir une acétone mixte. C'est ainsi qu'avec l'acide acétique cristallisable et la benzine on devrait obtenir l'acétophénone



$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + C^{12}H^6 + PhO^5 = H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^8O^2}_{\text{Acétophénone.}}$$

L'histoire des acétones se résumant tout entière dans celle de l'acétone ordinaire, nous nous bornerons à faire une étude détaillée de cette substance, ses réactions fondamentales s'adaptant aux divers corps de cette famille.

PREMIÈRE FAMILLE.

Acétones se rapportant à la série grasse.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^{2}$.)

Acétone. (Éq. = 58.)

§ 439. Vers le milieu du dernier siècle, Courtanvaux observa la formation d'une substance odorante très-volatile dans la distillation des acétates.

Chenevix, considérant cette substance comme un éther, essaya de la dédoubler au moyen de la potasse; mais, n'y pouvant parvenir, il en conclut que c'était une substance de nature spéciale et lui donna le nom d'*esprit pyroacétique*.

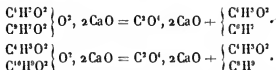
M. Dumas en fit connaître, le premier, la composition et, par la détermination de sa densité de vapeur, en établit la formule.

M. Robert Kane, dans un long travail renfermant des faits intéressants, conclut de ses recherches que l'acétone est un alcool et lui donna le nom d'*alcool mésitique*.

M. Chancel rapprocha, le premier, cette substance de l'aldéhyde et la considéra comme une sorte d'éther méthylique de ce composé.

Williamson, peu de temps après, fit connaître les acétones mixtes qui prennent naissance dans la distillation de deux sels calcaires employés à équivalents égaux (acétate et butyrate, acétate et valérate, etc.), et démontra que les éléments constitutifs de ces diverses acétones, et par suite de l'acétone elle-même, résultent de 2 molécules différentes ou identiques qui se sont soudées, l'une fournissant, au moment où l'équilibre de cette molécule complexe se rompt, la partie oxygénée du radical, l'autre la partie hydrocarbonée. C'est ce que démontrent les deux

équations suivantes :

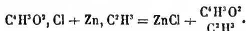


$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^8H^7O^2 \end{matrix}\right\} O^2,\ 2CaO = C^2O^4,\ 2CaO + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^6H^7 \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{10}H^9O^2 \end{matrix}\right\} O^2,\ 2CaO = C^2O^4,\ 2CaO + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right. .$$

Les expériences suivantes contribuèrent à corroborer l'idée qui consiste à considérer les acétones comme des aldéhydes substituées. C'est ainsi que Staedler démontra d'abord que l'acétone, de même que les aldéhydes, est susceptible de s'unir aux bisulfites alcalins, et, plus tard, qu'elle se comporte avec l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque, le mélange d'ammoniaque et de sulfure de carbone absolument à la manière de l'aldéhyde. Enfin la formation de l'acide acétonique exactement semblable à celle de l'acide formobenzoïlique, et les phénomènes signalés par M. Friedel, relativement à l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone, ne laissèrent plus le moindre doute sur la véritable nature des acétones.

La synthèse de l'acétone a été réalisée, pour la première fois, par MM. Pebal et Freund, en faisant réagir le zinc méthyle sur le chlorure d'acétyle. En effet, on a



$$C^4H^3O^2, Cl + Zn, C^2H^3 = ZnCl + \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix} .$$

Cette expérience est, comme on le voit, la démonstration directe de l'hypothèse de Chancel.

M. Friedel opéra postérieurement la synthèse de l'acétone en faisant agir le chloracétène sur l'alcool méthylique sodé. En effet, on a



$$C^4H^3Cl + C^2H^3NaO^2 = NaCl + C^4H^3(C^2H^3)O^2.$$

§ 440. Quant à la préparation de l'acétone, elle est des plus simples. On introduit dans une cornue de terre ou de verre recouverte d'un lut de l'acétate de chaux bien desséché, puis on élève progressivement sa température jusqu'au rouge sombre. La décomposition du sel étant complète, la cornue renferme du carbonate de chaux, tandis qu'il s'est rassemblé dans le réci-

pient, qu'il faut refroidir avec soin, un liquide limpide, odorant, présentant une couleur légèrement brunâtre. Ce produit brut est additionné de chlorure de calcium qui s'empare de l'eau qui a pris également naissance dans la distillation de l'acétate.

Après une digestion de quelques heures, on distille au bain-marie en ne recueillant que les produits qui passent au-dessous de 60 degrés. Une seconde digestion sur du chlorure de calcium, suivie d'une nouvelle rectification, fournit un produit pur.

On obtient, dans l'industrie de l'aniline, des quantités considérables d'acétone, lorsqu'on distille le mélange d'acétate de fer et d'aniline provenant de l'action du fer et de l'acide acétique sur la nitrobenzine.

L'acétone prend encore naissance lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre.

Dans la distillation de l'acétate de chaux même le plus pur, il ne se produit pas uniquement de l'acétone : il se formerait en même temps de la *méthylacétone* et de l'*éthylacétone*. On sait, en outre, par le travail de Kane, qu'il se forme un produit beaucoup moins volatil auquel il donna le nom de *dumasine*.

Les recherches de MM. Chancel, Limpricht et Fittig ont nettement établi que, dans la distillation sèche de tout sel alcalin formé par un acide monobasique, il se produit tout à la fois plusieurs aldéhydes et plusieurs acétones. C'est ainsi que, dans les produits provenant de la distillation du butyrate de chaux, on a reconnu l'existence du *butyral*, du *méthyl* et de l'*éthylbutyryle*, de la *butyrone*, de la *méthyl*, de l'*éthyl*, du *propyl* et de la *butylbutyrone*.

Il est bien entendu que, dans toutes ces réactions, c'est l'acétone qui se rapporte à l'acide du sel qui en forme le produit principal.

§ 441. A l'état de pureté, l'acétone est un liquide incolore, très-limpide, dont la densité est de 0,814 à zéro. Elle bout à 56 degrés, sous la pression de $0^m,760$. Un froid de — 15 à — 16 degrés ne la fait pas changer d'état. Elle est inflammable et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Son odeur est pénétrante et éthérée, sa saveur est brûlante ; elle se dissout en toutes

proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle dissout facilement les matières grasses et résineuses.

Elle forme avec les bisulfites alcalins une combinaison qui ne se dissout ni dans un excès de bisulfite, ni dans l'éther. Elle est au contraire fort soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare par le refroidissement sous la forme de cristaux. Dans beaucoup de cas on l'engage dans cette combinaison pour l'isoler d'autres substances auxquelles elle pourrait se trouver mélangée.

Les agents oxydants ne transforment pas l'acétone en un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone; ils en brisent la molécule et en oxydent les parties en donnant naissance aux acides acétique et formique. Telle est l'action qu'exercent l'oxyde d'argent, un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, enfin la potasse caustique chauffée à une température d'environ 220 degrés.

Les aldéhydes se transformant, au contact de l'hydrogène naissant, en alcools, par suite de la fixation de 2 équivalents de ce corps simple, la transformation des acétones en alcools, et en particulier celle de l'acétone acétique, devenait excessivement probable. C'est, en effet, ce qu'a prouvé M. Friedel en engendrant, à l'aide de l'acétone, un alcool qui présente exactement la composition de l'alcool propylique, mais dont les fonctions sont essentiellement différentes. Afin d'exprimer l'isomérie de ces deux composés, on désigne ce dernier sous le nom d'*alcool isopropylique,* dont nous avons résumé les principales propriétés, § 330.

Pour opérer cette conversion, on fait agir l'amalgame de sodium sur l'acétone étendue d'une assez grande quantité d'eau qu'on a déposée dans une fiole dont le col est fermé par un bouchon que traverse un tube effilé. On ajoute l'amalgame au fur et à mesure, lorsque l'action du précédent se trouve épuisée. Au bout de quelques jours on voit se séparer, à la surface du liquide, une couche plus légère dont l'épaisseur augmente en ajoutant au liquide du carbonate de potasse solide. Ce liquide surnageant, après décantation au moyen d'un entonnoir dont l'extrémité de la douille est effilée, est séché sur du carbonate

de potasse bien anhydre, puis soumis à la rectification ; il commence à bouillir vers 75 degrés. Il passe une grande quantité du produit de la réaction entre 80 et 90 degrés ; à partir de ce point, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 175 degrés. A cette température il passe une proportion notable d'un liquide visqueux qui se concrète au contact de l'eau, en s'y unissant et donnant naissance à de belles tables.

Ce produit huileux, sur lequel nous reviendrons lorsque nous parlerons tout à l'heure de l'action des métaux alcalins sur l'acétone, a reçu le nom de *pinacone.*

Le liquide qui a passé à la distillation entre 80 et 90 degrés renferme, indépendamment de l'alcool isopropylique qui a pris naissance, de l'eau et de l'acétone inaltérée. Un traitement au bisulfite de soude, qui forme, avec cette dernière, une combinaison solide et cristallisable, permet de s'en débarrasser. On le rectifie, ensuite on le sèche sur du carbonate de potasse sec, on lui fait enfin subir une dernière rectification. On obtient de la sorte un liquide bouillant entre 86 et 88 degrés, qui constitue l'alcool isopropylique pur.

§ 442. Le chlore sec mis en présence de l'acétone lui enlève successivement 1 et 2 équivalents d'hydrogène, en donnant naissance à des produits de substitution parfaitement définis. En remplaçant le chlore gazeux par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, qui, par leur action mutuelle, mettent en liberté du chlore, on obtient des produits de substitution plus avancés.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'acétone en présence des alcalis, ou, ce qui revient au même, si l'on distille cette substance avec des hypochlorites alcalins, il se produit du chloroforme.

La *monochloracétone,* obtenue pour la première fois par M. Riche, en électrolysant un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique, est un liquide huileux dont l'action sur les yeux et la muqueuse du nez est des plus énergiques. Sa densité est de 1,14. Il bout entre 117 et 118 degrés. L'hydrogène naissant le transforme en acétone.

La *dichloracétone,* qui s'obtient soit par l'action directe du

chlore sur l'acétone, soit par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur cette substance, est un liquide huileux, limpide, dont les vapeurs provoquent le larmoiement. Sa densité est de 1,236. Il bout vers 120 degrés.

La *trichloracétone* a été signalée, par M. Bouis, parmi les produits de l'action du chlore, sur de l'esprit-de-bois brut renfermant de l'acétone. Elle se présente sous la forme de cristaux.

L'action continue du chlore sur ces cristaux fournit un produit huileux, doué de propriétés vésicantes énergiques, qui est la *tétrachloracétone*. Cette substance attire l'humidité de l'air et forme un hydrate cristallisable.

En faisant agir un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur les acides quinique, citrique, gallique et beaucoup d'autres substances organiques, on obtient la *pentachloracétone* qui, huileuse à la température ordinaire, se prend en une masse cristalline lorsqu'on la refroidit à — 5° environ.

Enfin l'*hexachloracétone* prend naissance lorsqu'on fait agir le chlore sur une dissolution aqueuse d'acide citrique, sous l'influence des rayons solaires. C'est un liquide huileux dont l'odeur est très-irritante. Il bout vers 200 degrés et forme une combinaison cristalline avec l'eau.

En électrolysant un mélange d'acide bromhydrique et d'acétone, M. Riche a obtenu l'*acétone monobromée* ou *monobromacétone*, que M. Mulder s'est procurée plus tard en faisant agir sur l'acétone une quantité de brome insuffisante. C'est un produit peu stable, que la distillation décompose partiellement en répandant des vapeurs qui irritent fortement les yeux.

Lorsqu'on chauffe l'acétone avec le brome, on obtient une *acétone tétrabromée* qui s'unit à 2 molécules d'eau pour former un hydrate cristallisable.

Enfin, en augmentant la proportion de brome, on obtient une *acétone pentabromée* qui se sépare de ses dissolutions dans l'alcool ou l'éther, sous la forme de longs prismes incolores. Elle fond à 75 degrés et se décompose à chaud, au contact de la potasse, en donnant naissance à du *bromoforme*.

Lorsqu'on ajoute du brome goutte à goutte à de l'acétone fortement refroidie, la couleur de ce corps disparaît après chaque

addition; 1 molécule d'acétone peut fixer ainsi 2 molécules de brome, en produisant un corps qui présente la composition de l'alcool isopropylique dibromé



$$C^6H^6Br^2O^2.$$

Ce composé, dont on doit la découverte à M. Linnemann, est très-peu stable. Il se décompose spontanément, mais lentement, à la température ordinaire, rapidement, au contraire, dès qu'on chauffe, en développant l'odeur irritante de l'acroléine. On constate, en effet, dans les produits de la distillation, la présence de cette substance, et particulièrement celle de l'épibromhydrine.

L'action de l'iode sur l'acétone est à peine connue.

§ 413. Les acides sulfurique et phosphorique réagissent à froid sur l'acétone en dégageant de la chaleur, et forment avec elle des combinaisons conjuguées. Lorsqu'on distille le mélange, il passe une huile en grande partie formée de mésitylène et d'oxyde de mésityle.

L'acide chlorhydrique réagit sur l'acétone en donnant un produit désigné par Kane sous le nom de chlorure de mésityle, lequel, décomposé par l'ébullition avec une dissolution de potasse, fournit de l'oxyde de mésityle.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone, analogue à celle que ce réactif exerce sur l'aldéhyde ordinaire et ses divers homologues, fournit un composé qui ne diffère de l'acétone qu'en ce que les 2 atomes d'oxygène qu'elle renferme se trouvent remplacés par du chlore.

La composition de ce produit est représentée par la formule



$$C^6H^6Cl^2.$$

C'est un liquide incolore qui bout à 70 degrés et dont la densité est de 1,117.

M. Friedel le désigne sous le nom de *méthylchloracétol* ou de chlorure de *méthyléthylidène;* sa formation est accompagnée de celle de l'oxychlorure de phosphore. Il se produit toujours, indépendamment de cette substance, un dégagement d'acide chlorhydrique auquel se trouve liée la formation d'un composé moins riche en chlore ayant pour formule



$$C^6H^5Cl = C^6H^6Cl^2 - HCl.$$

C'est un liquide incolore, très-mobile, bouillant entre 25 et 30 degrés, et qui, suivant M. Friedel, présente l'identité la plus complète avec le *propylène chloré*.

Bien que le méthylchloracétol et le chlorure de propylène, qui sont isomères, présentent des caractères essentiellement différents, ils se résolvent tous deux, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un produit identique.

Le perbromure de phosphore agit sur l'acétone à la manière du perchlorure, et donne un composé correspondant, le *méthylbromacétol*, isomère du bromure de propylène, liquide bouillant entre 115 et 118 degrés, dont la composition est représentée par la formule



$$C^6H^6Br^2.$$

Les métaux alcalins, employés soit seuls, soit à l'état d'amalgames, engendrent par leur réaction sur l'acétone, indépendamment de l'alcool isopropylique et de quelques autres produits, une substance isomère du glycol hexylique à laquelle M. Fittig, qui l'a découverte, a donné le nom de *pinacone*.

Pour obtenir le rendement le plus avantageux de cette substance, MM. Friedel et Silva conseillent d'introduire, dans des flacons à fond plat, une solution concentrée de carbonate de soude sur laquelle on verse une couche d'acétone, d'une épaisseur de 1 à 2 centimètres, et d'y introduire successivement des fragments de sodium de la grosseur d'un pois. La dissolution de ce métal, qui s'effectue rapidement au début, se ralentit progressivement en même temps que le liquide brunit.

On met fin à l'opération lorsque le métal n'agit plus, on décante la liqueur huileuse qu'on soumet à la distillation. La portion qui distille entre 100 et 200 degrés étant additionnée d'eau, il se sépare un hydrate cristallisé de pinacone dont on extrait ultérieurement la pinacone anhydre.

Nous avons vu plus haut que, sous la double influence de la potasse caustique et de la chaleur, l'acétone se dédoublait en s'oxydant, donnant naissance à un mélange d'acides acétique et formique, dont la formation s'explique facilement d'après sa constitution.

Abandonnée pendant un certain temps avec de la chaux caustique en poudre, l'acétone forme une bouillie qui finit par se solidifier. La masse étant soumise à la distillation donne un liquide qui, par la rectification, se sépare en deux produits distincts. L'un, bouillant à 130 degrés, insoluble dans l'eau, possédant une odeur qui rappelle celle de la menthe, n'est autre que l'*oxyde de mésityle*



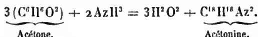
$$C^{12}H^{10}O^{2}.$$

Le second, bouillant entre 200 et 205 degrés, serait identique avec la *phorone*



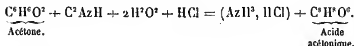
$$C^{18}H^{14}O^{2}.$$

§ 411. L'action de l'ammoniaque sur l'acétone, analogue à celle qu'elle exerce sur l'essence d'amandes amères, détermine la formation d'une base désignée sous le nom d'*acétonine*. La formation de cette substance s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{3(C^{6}H^{6}O^{2})}_{\text{Acétone.}} + 2AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{18}H^{18}Az^{2}}_{\text{Acétonine.}}.$$

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'acides cyanhydrique et chlorhydrique dissous dans l'eau, il se produit une réaction semblable à celle que nous avons signalée relativement à l'aldéhyde benzoïque ; du sel ammoniac prend naissance, en même temps qu'il se forme un acide désigné sous le nom d'*acide acétonique*, qui est le correspondant de l'acide formobenzoïlique. La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{6}H^{6}O^{2}}_{\text{Acétone.}} + C^{2}AzH + 2H^{2}O^{2} + HCl = (AzH^{3}, HCl) + \underbrace{C^{8}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide acétonique.}}.$$

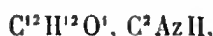
Lorsqu'on remplace l'acétone normale par la monochloracétone, il se forme un acide chloré, l'*acide monochloracétonique*.

Les vapeurs d'acide cyanhydrique anhydre sont absorbées avec avidité par l'acétone refroidie, et l'on constate un dégagement de chaleur. Soumet-on ce mélange à la distillation au bout de peu de temps, la combinaison formée se dissocie partiellement ; l'abandonne-t-on, au contraire, à lui-même pendant plusieurs mois, ou le maintient-on en vase clos pendant quelques heures à la tem-

pérature de 100 degrés, il se transforme en un liquide sirupeux qui, traité par les acides étendus, donne de l'acide acétonique en même temps qu'il se forme un sel ammoniacal.

On obtient un rendement avantageux en acide acétonique en faisant agir 2 molécules d'acide chlorhydrique sur un mélange d'acétone et de cyanure renfermant 1 molécule de ce dernier.

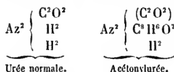
Si l'on n'emploie que 1 molécule d'acide chlorhydrique pour 1 de cyanure, on n'obtient plus d'acide acétonique, mais bien un produit



$$C^{12}H^{12}O^{4}, C^{2}AzH,$$

désigné sous le nom de *diacétone cyanhydrine*.

Lorsqu'on remplace le cyanure de potassium pur par un produit renfermant du cyanate, il se forme un nouveau composé, cristallisable en beaux prismes, qui n'est autre que de l'*acétonylurée*, c'est-à-dire de l'urée dans laquelle 2 molécules d'hydrogène sont remplacées par le reste diatomique de l'acide acétonique



$$Az^{2}\left\{\begin{matrix} C^{2}O^{2} \\ H^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right. \qquad Az^{2}\left\{\begin{matrix} (C^{2}O^{2}) \\ C^{8}H^{6}O^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right.$$

Urée normale. Acétonylurée.

Sous l'influence de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque employés simultanément, l'acétone se change en un composé semblable à la thialdine, la *thiacétonine*, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{18}H^{19}AzS^{4}.$$

Enfin le sulfure de carbone donne, par son contact avec un mélange d'acétone et d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque, une combinaison qui se sépare en cristaux volumineux. Ce produit, dont la composition n'est pas fixée d'une manière définitive, a reçu le nom de *carbothiacétonine*.

L'acétone, dont nous venons d'esquisser les propriétés principales et qui constitue le représentant d'une famille des plus intéressantes dont nous n'examinerons que quelques termes, possède une composition qui est exprimée par la formule



$$C^{6}H^{6}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Butyrone. (Éq. = 114.)

§ 445. Lorsqu'on soumet à la distillation de petites quantités de butyrate de chaux parfaitement sec et qu'on opère avec ménagement, on obtient, suivant M. Chancel à qui l'on doit la découverte de cette substance, de la *butyrone* presque pure. Lorsqu'on distille, au contraire, des quantités un peu notables de ce sel, cet acétone est mélangée de plusieurs autres produits.

A l'état de pureté, la butyrone est un liquide incolore très-mobile dont l'odeur est aromatique et pénétrante. Sa densité est de 0,83. Elle bout à 144 degrés. Elle se solidifie dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther en une masse de cristaux. A peine soluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Elle absorbe lentement l'oxygène de l'air et s'enflamme au contact de l'acide chromique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque énergiquement en donnant naissance à un composé désigné par M. Friedel sous le nom de *chlorobutyrone*, dont la formule s'exprime à l'aide de l'équation



$$C^{14}H^{14}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^{14}H^{13}Cl.$$

L'acide nitrique fournit par son action sur la butyrone de l'acide nitropropionique.

La butyrone, qui s'unit au bisulfite de soude, mais non à l'ammoniaque, présente les caractères d'une acétone et non d'une aldéhyde. Elle est isomère de l'aldéhyde œnanthylique.

Indépendamment de cette acétone, il se forme dans la distillation du butyrate de chaux :

1° Du méthylbutyryle;
2° De l'éthylbutyryle;
3° De la méthylbutyrone;
4° De la butyrone.

La composition de la butyrone est représentée par la formule



$$C^{14}H^{14}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Essence de rue ou acétone caproïque. (Éq. = 170.)

§ 446. L'essence de rue, que j'avais considérée comme une aldéhyde et, par suite, à laquelle j'avais donné le nom d'*aldéhyde rutique,* ne serait autre, d'après des recherches récentes, qu'une acétone, le *méthylcaprinol*



$$C^{22}H^{22}O^2 = C^{20}H^{19}(C^2H^3)O^2.$$

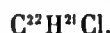
Cette substance, traitée par des agents d'oxydation peu énergiques, tels que de l'acide nitrique faible ou le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, loin de donner un acide renfermant le même nombre de molécules de carbone, ce qui devrait être, si c'était une aldéhyde, se change en un mélange d'acides acétique et pélargonique.

Traitée par le perchlorure de phosphore, elle se transforme à la manière des acétones en un composé chloré



$$C^{22}H^{22}Cl^2,$$

bouillant à 270 degrés, qui se décompose graduellement pour donner finalement naissance au composé

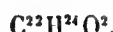


$$C^{22}H^{21}Cl,$$

dont la formation est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

L'essence de rue mélangée d'alcool, étant mise en présence de fragments de sodium, fixe de l'hydrogène à la manière de l'acétone. Le produit de la réaction, soumis à la distillation, passe en majeure partie de 228 à 233 degrés, laissant un résidu cristallin bouillant à une température beaucoup plus élevée, qui, très-probablement, est quelque pinacone. L'isoalcool formé (alcool undécylique), séparé de l'acétone inattaquée par un traitement au bisulfite de soude, est un liquide incolore de consistance légèrement sirupeuse. Il bout entre 228 et 229 degrés.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{22}H^{24}O^2.$$

La composition de l'acétone caproïque est représentée par la formule



$$C^{22}H^{22}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acétones se rapportant à la série aromatique.

Benzophénone. (Éq. = 158.)

§ 447. M. Peligot a fait connaître, en 1833, un produit impur provenant de la distillation du benzoate de chaux auquel il donna le nom de *benzone*, pour rappeler son analogie de formation avec celle de l'acétone.

Chancel reprit postérieurement cette étude, l'obtint parfaitement pure et fit connaître ses principales propriétés.

Pour l'obtenir, on distille le benzoate de chaux bien sec avec le dixième de son poids de chaux vive. Si l'on opère sur des quantités un peu notables de matières, il est bon de remplacer la cornue de terre par une de ces bouteilles de fer qui servent à transporter le mercure, munie d'un canon de fusil recourbé.

Le liquide brut rouge brunâtre, qui provient de cette distillation, étant rectifié, fournit d'abord de la benzine, puis de l'aldéhyde benzoïque, accompagnée de deux hydrocarbures isomères de la naphtaline.

Lorsque la température est parvenue à 315 degrés, on change de récipient; les portions qui distillent entre cette température et 325 degrés sont formées de benzophénone, sensiblement pure, qui ne tarde pas à se solidifier. Il ne faudrait pas pousser plus loin la distillation, sans quoi cette substance serait souillée par des produits dont on aurait ensuite beaucoup de peine à la débarrasser.

On la purifie par des cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther. Le benzoate de chaux soigneusement desséché fournit environ le quart de son poids de benzophénone pure.

Lorsqu'on n'ajoute pas de chaux au benzoate calcaire dans l'opération précédente, il se forme toujours une petite quantité d'anthraquinone, suivant les observations de MM. Franchimont

et Kekulé. Celle-ci se rencontre particulièrement dans les produits recueillis en dernier lieu.

§ 448. Insoluble dans l'eau, la benzophénone se dissout dans l'alcool et mieux encore dans l'éther. Dissoute dans un mélange de ces deux liquides, elle s'en sépare sous la forme de gros prismes d'une teinte faiblement ambrée.

Elle fond, entre 46 et 48 degrés, en une huile épaisse qui demeure quelquefois assez longtemps liquide. Elle bout à 315 degrés sans éprouver la moindre altération. Son odeur, qui est fort agréable, rappelle celle de l'éther benzoïque. Les acides sulfurique et nitrique concentrés la dissolvent à froid ; l'eau la précipite, inaltérée. Sous l'influence de la chaleur, l'acide nitrique la transforme en *benzophénone dinitrée*, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}.$$

Une dissolution éthérée de cette substance l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune pâle.

Soumise à l'action d'agents réducteurs, tels que le sulfhydrate d'ammoniaque, la benzophénone dinitrée, échangeant O^4 contre H^2, donne une combinaison amidée, découverte par Laurent et Chancel, et désignée par eux sous le nom de *flavine*. Cette substance, qui est basique et forme avec les acides des combinaisons définies qui cristallisent fort bien, se présente elle-même sous la forme de longues aiguilles incolores ou d'un jaune pâle, à peine solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool.

Elle dégage de l'aniline lorsqu'on la distille sur de la potasse caustique.

Elle a pour formule



$$C^{26}H^{8}(AzH^{2})^{2}O^{2}.$$

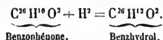
Chauffée vers 250 degrés avec de la chaux potassée, la benzophénone se dédouble nettement en benzoate de potasse et benzine, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{14}H^{5}(C^{12}H^{5})O^{2} + KHO^{2} = C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{12}H^{6}.$$

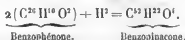
L'amalgame de sodium ajouté à une solution de benzophénone

dans l'alcool faible transforme cette dernière en *benzhydrol*



$$\underbrace{C^{26}H^{10}O^{2}}_{\text{Benzophénone.}} + H^{2} = \underbrace{C^{26}H^{12}O^{2}}_{\text{Benzhydrol.}}.$$

L'acide sulfurique et le zinc, mis en présence d'une solution alcoolique de benzophénone, la transforment en *benzopinacone*, par suite de l'hydrogène mis en liberté,



$$\underbrace{2(C^{26}H^{10}O^{2})}_{\text{Benzophénone.}} + H^{2} = \underbrace{C^{52}H^{22}O^{4}}_{\text{Benzopinacone.}}.$$

Le perchlorure de phosphore réagit sur la benzophénone sous l'influence de la chaleur et donne un produit liquide, très-réfringent, qui bout vers 300 degrés, sous la pression de 0,760, en éprouvant une décomposition partielle.

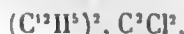
Ce produit, qui est le *chlorure de benzophénone*



$$C^{26}H^{10}Cl^{2},$$

est décomposé lentement par l'eau froide et rapidement par l'eau bouillante en régénérant la benzophénone.

En réagissant sur le mercure diphényle, ce chlorure devra donner le *tétraphénylméthane*. En effet, en représentant ce chlorure par



$$(C^{12}H^{5})^{2}, C^{2}Cl^{2},$$

on aurait



$$(C^{12}H^{5})^{2}C^{2}Cl^{2} + Hg(C^{12}H^{5})^{2} = HgCl^{2} + C^{2}(C^{12}H^{5})^{4}.$$

La composition de la benzophénone est représentée par la formule



$$C^{26}H^{10}O^{2}.$$

Acétones mixtes se rattachant à la fois à la série grasse et à la série aromatique.

§ 449. On conçoit facilement l'existence d'une série d'acétones renfermant tout à la fois des radicaux appartenant à la série grasse et à la série aromatique.

MÉTHYLBENZOÏLE. (Éq. = 120.)

§ 450. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange intime de benzoate et d'acétate de chaux desséchés employés à équivalents égaux, on obtient un produit liquide composé de deux couches. En soumettant à des distillations fractionnées le liquide huileux qui forme la couche supérieure, on arrive à séparer un produit bouillant régulièrement à 198 degrés.

Ce dernier est une acétone mixte renfermant à la fois les radicaux phényle et méthyle.

M. Friedel l'a désigné sous le nom de *méthylbenzoïle*.

Il cristallise en grandes lames brillantes appartenant au type clinorhombique.

Celles-ci fondent à 15 degrés et se solidifient à 10 degrés ; la matière une fois fondue peut demeurer longtemps liquide, même à zéro.

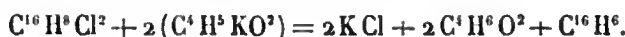
Son odeur est suave et rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

Chauffé avec du perchlorure de phosphore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, le méthylbenzoïle fournit un premier chlorure bouillant à 190 degrés sans décomposition. L'analyse de ce produit conduit à la formule



$$C^{16}H^{8}Cl^{2}.$$

Chauffé avec une solution concentrée de potasse dans l'alcool, ce produit, qui est l'homologue supérieur du chlorobenzol, se transforme en un hydrocarbure possédant toutes les propriétés de l'acéténylbenzine. En effet, on a



$$C^{16}H^{8}Cl^{2} + 2(C^{4}H^{5}KO^{2}) = 2KCl + 2C^{4}H^{6}O^{2} + C^{16}H^{6}.$$

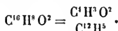
Dans l'action du perchlorure de phosphore sur le méthylbenzoïle, il se forme, indépendamment du composé précédent, un produit qui répondrait assez bien à la formule



$$C^{16}H^{6}Cl^{2}.$$

Le méthylbenzoïle peut encore être considéré comme de l'a-

cétylphényle. Sa constitution, analogue à celle de l'acétone vinique, serait alors représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{2} = \frac{C^{4}H^{3}O^{2}}{C^{12}H^{5}}.$$

La potasse alcoolique transformant le radical acétyle en acétényle, la formation de l'acétényIbenzine s'expliquerait tout naturellement. On pourrait donc par la distillation d'un mélange de toluate, de xylate, de cuminate de chaux et d'acétate calcaire, obtenir une série d'acétones mixtes qui, soumises à l'action successive du perchlorure de phosphore et de la potasse alcoolique, seraient susceptibles de donner toute une série de dérivés de l'acétylène par la substitution d'un radical aromatique monoatomique à 1 molécule d'hydrogène.

La composition du méthylbenzoïle est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$



CHAPITRE VII.

ACIDES VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS PAR OXYDATION.

Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés de l'alcool vinique et de ses homologues $C^{2m}H^{2m+2}$: Acide formique; acide acétique; acide propionique; acide butyrique; acide valérianique; acide caproïque; acide œnanthylique; acide caprylique; acide pélargonique; acide rutique; acide éthalique ou palmitique; acide margarique; acide stéarique. — Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés d'alcools représentés par la formule générale $C^{2m}H^{2m}O^2$: Acide acrylique; acide angélique; acides oléique et élaïdique. — Acides aromatiques : Acide benzoïque; acide toluique; acide cuminique. — Acide cinnamique.

---

§ 451. A chacun des alcools que nous avons étudiés dans un Chapitre précédent correspond un acide particulier, n'en différant que par 2 molécules d'hydrogène en moins et par 2 molécules d'oxygène en plus. La conversion de chaque alcool en son acide correspondant peut s'opérer au moyen de divers procédés, mais principalement à l'aide de deux méthodes générales. La première consiste à mettre en présence les vapeurs de l'alcool et l'oxygène atmosphérique sous l'influence du noir de platine, de certains corps poreux ou de ferments particuliers ; dans la seconde, on fait réagir la chaux potassée sur l'alcool à une température de 200 à 240 degrés. Ces deux réactions s'expliquent au moyen des équations suivantes :



$$C^{2m}H^{2m+2}O^2 + 4O + Pt = Pt + H^2O^2 + C^{2m}H^{2m}O^4,$$



$$C^{2m}H^{2m+2}O^2 + (KHO^2) = C^{2m}H^{2m-1}O^3, KO + 4H.$$

On peut encore donner naissance à ces acides au moyen d'une réaction fort remarquable par sa généralité. Celle-ci consiste à faire

bouillir l'éther cyanhydrique du terme alcoolique inférieur à celui que l'on considère, avec une lessive de potasse ou de soude. En effet, on a



$$C^{2m-2}H^{2m-1}, C^2Az + KHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{2m}H^{2m-1}KO^4.$$

Ces éthers cyanhydriques peuvent se dériver eux-mêmes très-facilement des hydrocarbures auxquels se rattachent les alcools à l'aide d'un mécanisme d'une simplicité parfaite.

Nous avons vu, § 41, que le premier dérivé résultant de la substitution du chlore à l'hydrogène dans un hydrocarbure de la forme



$$C^{2m}H^{2m+2}$$

est représenté par la formule



$$C^{2m}H^{2m+1}Cl.$$

En faisant agir le cyanure de potassium sur ce produit, nous obtiendrons par double décomposition du chlorure de potassium d'une part, et un cyanure alcoolique de l'autre, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{2m}H^{2m+1}Cl + C^2AzK = KCl + C^{2m}H^{2m+1}C^2Az.$$

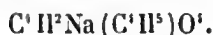
Ainsi, de même que de l'hydrocarbure on peut passer directement à l'alcool, ainsi que nous l'avons vu précédemment, de même on peut de cet hydrocarbure dériver l'acide correspondant à l'aide de deux doubles décompositions successives.

MM. Frankland et Duppa ont, de leur côté, fait connaître une méthode très-élégante qui, généralisée, permettra d'obtenir les divers acides de la série grasse, ou tout au moins leurs isomères. Prenons, par exemple, l'éther acétique



$$C^4H^3(C^4H^5)O^4.$$

Par l'action du sodium sur cet éther, nous éliminerons 1 équivalent d'hydrogène que nous remplacerons par 1 équivalent du métal alcalin, et nous obtiendrons le composé



$$C^4H^2Na(C^4H^5)O^4.$$

Si nous faisons agir maintenant l'iodure d'éthyle sur ce com-

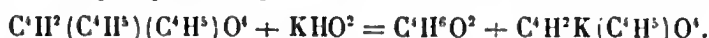
posé, nous donnerons naissance à de l'iodure de sodium, d'une part, à de l'éther éthylacétique de l'autre. Les 2 équivalents d'éthyle qui entrent dans la combinaison formée y jouent un rôle tout différent.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



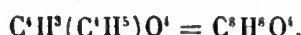
$$C^4H^2Na(C^4H^5)O^4 + C^4H^5I = INa + C^4H^2(C^4H^5)(C^4H^5)O^4.$$

Si nous saponifions maintenant l'éther formé par la potasse, nous régénérerons de l'alcool aux dépens de l'équivalent d'éthyle qui entrait dans la composition de l'éther acétique, et nous obtiendrons, d'une autre part, de l'éthylacétate ou butyrate de potasse, aux dépens de l'éthyle qui s'est substitué au sodium. C'est ce qu'exprime l'équation



$$C^4H^2(C^4H^5)(C^4H^5)O^4 + KHO^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^2K(C^4H^5)O^4.$$

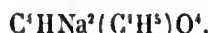
Par la distillation de ce sel de potasse avec l'acide sulfurique suivie d'une dessiccation, on obtient l'acide libre



$$C^4H^3(C^4H^5)O^4 = C^8H^8O^4,$$

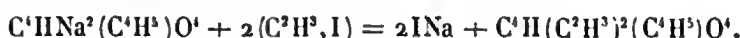
qui présente les propriétés principales de l'acide butyrique.

Si dans l'expérience précédente nous remplaçons l'iodure d'éthyle par les iodures de méthyle, de propyle, d'amyle, etc., nous devrons obtenir les *acides méthyl, propyl, amylacétiques,* c'est-à-dire les acides propionique, valérique et œnanthylique. Mais de même qu'on peut remplacer dans 1 molécule d'éther acétique 1 molécule d'hydrogène par 1 molécule de sodium, on en pourra remplacer 2, ce qui donnera, par suite, le composé



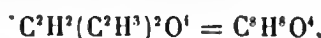
$$C^4HNa^2(C^4H^5)O^4.$$

Ce dernier, traité par l'iodure de méthyle, échangera contre 2 équivalents de ce radical les 2 équivalents de sodium qu'il renferme, et l'on aura



$$C^4HNa^2(C^4H^5)O^4 + 2(C^2H^3,I) = 2INa + C^4H(C^2H^3)^2(C^4H^5)O^4.$$

Ce composé, saponifié par la potasse, fournit un sel qui, traité par l'acide sulfurique, donne finalement l'acide diméthylacétique



$$C^4H^2(C^2H^3)^2O^4 = C^8H^8O^4,$$

isomère du précédent.

On voit donc que si, d'une part, on fait agir les iodures des différents radicaux alcooliques sur les éthers acétiques mono et disodé; que si, d'une autre part, on fait agir le sodium sur les éthers formés par les homologues supérieurs de l'acide acétique qui donneront sans nul doute naissance à des composés analogues, on devra, par l'action ultérieure des iodures des différents radicaux alcooliques sur ces divers éthers sodés, pouvoir non-seulement se procurer tous les acides de la série grasse, mais, en outre, engendrer des isomères du plus grand intérêt.

Ces considérations théoriques établies, nous allons maintenant passer successivement en revue ces différents acides, en leur donnant une attention d'autant plus marquée qu'ils présentent une plus grande importance. A ce titre nous examinerons d'une manière toute particulière l'acide acétique, qui résume les propriétés fondamentales des acides de ce groupe.

PREMIER GROUPE.

(Dérivés des alcools : $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.)
(Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m}O^4$.)

Acide formique. (Éq. = 46.)

§ 452. Cet acide, entrevu par Margraff vers le milieu du dernier siècle, ne fut bien connu que depuis les travaux de Berzelius, Göbel et Döbereiner. On le rencontra, pour la première fois, dans les fourmis rouges : c'est de là qu'il tire son nom.

On peut l'obtenir en distillant ces insectes avec de l'eau, saturant la liqueur acide recueillie dans le récipient par du carbonate de soude, évaporant à sec et distillant le sel avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau.

Cette méthode, outre qu'elle est barbare, ne fournit d'ailleurs qu'une faible quantité de produit. On le prépare aujourd'hui de la manière la plus commode en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur un grand nombre de substances organiques, telles que les acides citrique, tartrique, la mannite, le sucre, la gomme, l'amidon, etc.

La distillation sèche de l'acide oxalique fournit également de l'acide formique; mais de tous les moyens qu'il est possible de mettre en œuvre pour obtenir cet acide, le meilleur est sans contredit celui qu'a publié récemment M. Berthelot, et qui consiste à soumettre à l'action d'une douce chaleur un mélange d'acide oxalique et de glycérine.

M. Berthelot propose d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans une cornue d'environ 3 litres

1 kilogramme d'acide oxalique du commerce;
1 kilogramme de glycérine sirupeuse;
100 à 200 grammes d'eau.

On adapte un récipient à la cornue, et l'on chauffe cette der-

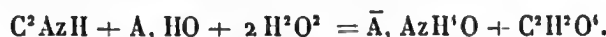
nière à l'aide de quelques charbons, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100 degrés. Bientôt une vive effervescence se déclare, et de l'acide carbonique pur se dégage. Au bout de douze à quinze heures environ, tout l'acide oxalique est décomposé; la moitié de son carbone s'est dégagée sous forme d'acide carbonique; une petite quantité d'eau chargée d'acide formique a distillé, tandis que la presque totalité de cet acide reste dans la cornue, dissous dans la glycérine inaltérée.

On verse alors dans la cornue $\frac{1}{2}$ litre d'eau, puis on distille en remplaçant ce liquide au fur et à mesure qu'il se volatilise, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'on ait recueilli 6 à 7 litres de liquide distillé. A ce moment, la totalité de l'acide formique a passé dans le récipient; on le traite par le carbonate de plomb, puis on fait cristalliser le formiate, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

A cet effet, on introduit le formiate bien sec dans une cornue de verre qu'on chauffe dans un bain d'huile à 115 ou 120 degrés environ; puis on fait arriver au milieu du sel un courant d'acide sulfhydrique également desséché. L'acide mis en liberté se dégage en vapeur et vient se condenser dans un récipient adapté à la cornue, tandis que le sulfure de plomb, qui est fixe à cette température, reste dans cette dernière.

3 kilogrammes d'acide oxalique du commerce ont fourni par ce procédé $1^{kg},05$ d'acide formique au maximum de concentration, résultat qui se confond sensiblement avec celui qu'indique la théorie.

L'acide cyanhydrique peut encore se transformer en acide formique sous l'influence de l'eau et des acides puissants, ainsi que l'exprime l'équation suivante. On a, en effet

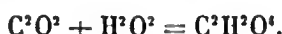


$$C^2AzH + A, HO + 2H^2O^2 = \bar{A}, AzH^4O + C^2H^2O^4.$$

Les bases alcalines se comporteraient d'une manière analogue.

Enfin, tout récemment, M. Berthelot a reconstitué l'acide formique de toutes pièces en chauffant, pendant plusieurs jours, dans des ballons de $\frac{1}{2}$ litre de capacité et scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone, avec de l'hydrate de potasse légèrement humecté. Au bout d'une soixantaine d'heures, l'oxyde de carbone est entiè-

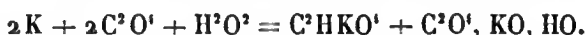
rement absorbé : sa transformation en acide formique est complète. En effet, on a



$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

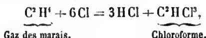
Le produit de la réaction repris par l'eau, étant sursaturé d'acide sulfurique et soumis à la distillation, donne de l'acide formique étendu qu'on transforme, comme précédemment, en formiate de plomb. Ce dernier est ensuite soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique desséché.

MM. Kolbe et Schmitt ont opéré, de leur côté, la transformation de l'acide carbonique en acide formique par l'intervention du potassium. On chauffe ce métal, débité en lames minces, dans une capsule disposée sous une cloche remplie d'acide carbonique et séparée de l'atmosphère ambiante par une couche d'eau tiède. Le métal alcalin s'oxyde tout à la fois aux dépens de la vapeur aqueuse et de l'acide carbonique, en donnant naissance à un mélange de bicarbonate et de formiate, ainsi que l'exprime l'équation

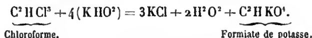


$$2K + 2C^2O^4 + H^2O^2 = C^2HKO^4 + C^2O^4, KO, HO.$$

On peut encore faire dériver l'acide formique du gaz des marais par l'action successive du chlore et de la potasse, le chlore opérant la transformation de ce gaz en chloroforme et la potasse dédoublant ce dernier en chlorure et formiate; c'est ce qu'expriment les équations suivantes :



$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} + 6Cl = 3HCl + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}},$$



$$\underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + 4(KHO^2) = 3KCl + 2H^2O^2 + \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Formiate de potasse.}}.$$

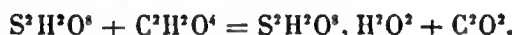
§ 453. L'acide formique possède une odeur piquante, aigrelette, semblable à celle des fourmis qu'on irrite : on ne le connaît qu'uni à 1 molécule d'eau. Dans cet état il est liquide, incolore, fortement acide et très-corrosif; une goutte qu'on dépose à la surface de la peau fait naître, en effet, bientôt une ampoule qui se remplit d'un pus visqueux. Il bout à 100 degrés comme l'eau. Sa densité est égale à 1,117.

Refroidi au-dessous de zéro, l'acide formique se prend en une masse solide formée de lamelles brillantes.

Chauffé dans un tube scellé pendant plusieurs heures entre 260 et 280 degrés, l'acide formique se dédouble en oxyde de carbone et en eau.

L'acide formique réduit par l'ébullition les nitrates de mercure et d'argent. Il se dégage de l'acide carbonique.

Les acides oxygénants convertissent l'acide formique en eau et acide carbonique. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'oxyde de carbone pur. On a



$$S^2H^2O^8 + C^2H^2O^4 = S^2H^2O^8, H^2O^2 + C^2O^2.$$

Le chlore change l'acide formique en un mélange d'acides chlorhydrique et carbonique



$$C^2H^2O^4 + Cl^2 = 2\,HCl + C^2O^4.$$

L'acide formique décompose l'acétate de plomb et produit du formiate de plomb qui se dépose sous forme d'aiguilles cristallines.

Lorsqu'on décompose le formiate de plomb par l'acide sulfhydrique à une température supérieure à 200 degrés, il se dégage, en même temps que l'acide formique, un produit également acide et d'odeur fétide, l'*acide thioformique*, qui diffère de l'acide normal en ce que la moitié de son oxygène s'y trouve remplacée par du soufre.

§ 454. Les formiates sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure. L'acide sulfurique les décompose en dégageant de l'oxyde de carbone pur.

Les formiates de potasse, de soude, d'alumine sont très-solubles : celui de plomb exige 36 parties d'eau pour se dissoudre.

Le formiate de cuivre cristallise en prismes volumineux, d'un bleu clair, qui s'effleurissent dans l'air chaud.

Le formiate d'argent est très-peu stable; néanmoins on peut l'obtenir en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide formique à une douce chaleur.

Le formiate d'ammoniaque éprouve, sous l'influence d'une tem-

pérature à 200 degrés, une décomposition bien remarquable ; il se transforme entièrement en eau et acide cyanhydrique, ainsi qu'on peut le voir par l'équation suivante :



$$C^2H(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^2AzH.$$

En traitant des alcools de la première famille, j'ai fait connaître le mode de préparation et les propriétés des formiates de méthyle, d'éthyle, etc.

La composition de l'acide formique est représentée par la formule



$$C^2H^2O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide acétique. (Éq. = 60.)

§ 455. L'acide acétique est connu depuis les temps les plus reculés. C'est l'un des acides organiques les plus importants, tant en raison de ses applications industrielles, que parce qu'il se produit presque constamment dans les divers traitements qu'on fait subir aux matières organiques.

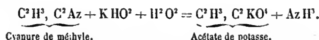
On le rencontre dans la séve de presque toutes les plantes et dans quelques liquides de l'économie animale.

L'acide acétique prend naissance dans des circonstances très-variées ; nous allons énumérer ici les principales. On l'obtient :

1° Par l'oxydation de l'alcool ou de l'aldéhyde opérée sous l'influence du noir de platine, ainsi que nous l'avons fait voir § 230.

2° En faisant tomber de l'alcool ou de l'aldéhyde, goutte à goutte, sur de la chaux potassée chauffée à 220 degrés.

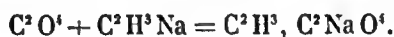
3° Le cyanure de méthyle chauffé avec de la potasse fournit également de l'acide acétique, dont la production est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^2H^3, C^2Az}_{\text{Cyanure de méthyle.}} + KHO^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^3, C^2KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + AzH^3.$$

4° L'acide carbonique sec au contact du sodium méthyle en-

gendre pareillement de l'acide acétique. En effet on a



$$C^2O^4 + \underbrace{C^2H^3Na}_{\text{Sodium méthyle.}} = \underbrace{C^2H^3, C^2NaO^4}_{\text{Acétate de potasse.}}.$$

5° L'hydrate de potasse en fusion donne encore naissance à de l'acide acétique par son action sur les acides malique, citrique, tartrique, etc.

Des modes de formation 3° et 4°, il ressort évidemment que l'acide acétique peut être considéré comme dérivant de l'acide formique, de la même manière qu'on peut rattacher l'alcool ordinaire à l'alcool méthylique.

L'acide au maximum de concentration est solide jusqu'à +17° ; à cette température il fond, et bout à 120 degrés. Son odeur est caractéristique, acide et suffocante; lorsqu'elle est délayée dans beaucoup d'air, elle est agréable. Sa saveur est mordante; il est très-caustique et rougit fortement la teinture de tournesol. Une goutte de cet acide, abandonnée sur la main pendant une ou deux minutes, y fait naître une ampoule qui se remplit d'un pus visqueux. Il attire l'humidité de l'air ; il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool, l'éther et quelques huiles essentielles. Il dissout le camphre, un certain nombre d'hydrocarbures et quelques résines.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^4H^4O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Quand on mélange cet acide avec de l'eau pure, on obtient un volume moindre que la somme des volumes d'acide et d'eau pris séparément, et, de plus, ce mélange possède une densité plus grande que l'acide acétique concentré.

Celui de ces mélanges qui possède la densité maximum 1,07 bout à 104 degrés; il renferme 77,2 d'acide acétique au maximum de concentration et 22,8 d'eau ; il correspond à la formule



$$C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide acétique cristallisable, on abaisse peu à peu son point de solidification. D'une autre part, lorsqu'on soumet le vinaigre à l'action du froid, la portion qui

demeure liquide s'est enrichie en acide, tandis que celle qui s'est solidifiée n'est que de l'eau sensiblement pure.

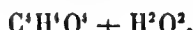
Il résulte de ces deux faits que l'addition de l'eau à l'acide cristallisable abaisse son point de solidification jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle de nouvelles additions de ce liquide l'élèvent, au contraire, progressivement.

Le tableau suivant résume les observations fort intéressantes de M. Grimaux à ce sujet :

EAU.	ACIDE acétique.	DÉTERMINATION des points de fusion.	EAU.	ACIDE acétique.	DÉTERMINATION des points de fusion.
		o			o
		+ 5,5	61,68	38,22	−14,2
7,31	92,69	+ 5,0			−14,8
		+ 5,9			−10,8
		+ 5,4			−11,1
13,25	86,75	− 1,4	69,23	30,77	−11,2
		− 1,4			−10,2
		−11,6			−10,8
23,52	76,48	−11,7			−10,8
		−11,7			− 8,1
		−18,5			− 8,1
31,18	68,82	−19,1	76,23	23,77	− 8,3
		−18,7			− 8,5
		−19,6			− 8,2
33,56	66,44	−20,7			− 7,3
		−20,3	79,22	20,78	− 7,3
38,14	61,86	−24,3			− 7,1
		−23,8			− 7,1
44,50	55,50	−22,3			− 6,2
		−19,7	81,89	18,11	− 6,6
49,38	50,62	−20,1			− 6,0
		−19,6			− 5,2
56,54	43,46	−16,0	83,79	16,21	− 5,7
		−16,8			− 5,4

Nous avons vu précédemment que le maximum de concentra-

tion, observé lorsqu'on mélange l'acide acétique cristallisable et l'eau, correspond à



$$C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Il résulte de l'inspection du tableau précédent que le maximum d'abaissement des points de solidification, fourni par les mélanges d'eau et d'acide acétique, correspond sensiblement à



$$C^4H^4O^4 + 2H^2O^2.$$

§ 456. L'acide acétique, au maximum de concentration, distille sans altération. Si l'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge vif, il se décompose en acide carbonique, eau et *esprit pyro-acétique* ou *acétone*.

La vapeur d'acide acétique s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme bleue.

Les acides oxygénants attaquent à peine l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré se mélange avec lui; quand on chauffe, la masse noircit, en même temps qu'on observe un dégagement d'acide sulfureux.

§ 457. Le chlore, par son action sur l'acide acétique, donne naissance à trois produits distincts qui en dérivent par la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents de chlore à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène.

Le premier terme de cette substitution, que nous désignerons sous le nom d'*acide monochloracétique*, cristallise soit en une masse d'aiguilles fusibles entre 45 et 47 degrés, soit en tables rhomboïdales. Il bout entre 185 et 187 degrés. Sa densité est de 1,395.

Sans odeur, à froid, il fournit des vapeurs qui sont très-irritantes. Il est déliquescent. En se dissolvant dans l'eau, il produit un abaissement de température très-appréciable.

La composition de l'acide monochloracétique est exprimée par la formule

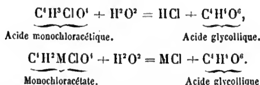


$$C^4H^3ClO^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

On le prépare en faisant arriver du chlore dans de l'acide acétique cristallisable, maintenu à la température de 120 degrés et exposé à l'action des rayons solaires. On arrête l'opération lorsque le chlore ne paraît plus absorbé.

On le purifie par distillation. La production de cet acide est facilitée par l'addition d'une certaine quantité d'iode ; on peut se passer alors de l'intervention de la lumière solaire.

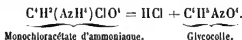
Cet acide, ainsi que ses sels, éprouve de la part des bases ou de l'eau, sous l'influence de la chaleur, une métamorphose fort remarquable. En effet, on a



$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + H^2O^2 = HCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}},$$

$$\underbrace{C^4H^2MClO^4}_{\text{Monochloracétate.}} + H^2O^2 = MCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}}.$$

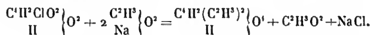
Le sel ammoniacal se convertit, ainsi que je l'ai fait voir, en *acide acétamique*, qui n'est autre que le glycocolle ; c'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4H^2(AzH^4)ClO^4}_{\text{Monochloracétate d'ammoniaque.}} = HCl + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}}.$$

M. Heintz a, de son côté, démontré que, dans cette réaction, il se forme, indépendamment du glycocolle, de l'acide glycollique et des *acides diglycollamidique* et *triglycollamidique*.

En faisant agir l'acide monochloracétique sur le méthylate de soude, on obtient un produit isomère de l'acide lactique, mais non identique, auquel M. Heintz, à qui l'on en doit la découverte, donne le nom d'*acide méthoxacétique*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation



$$\left.\begin{matrix} C^4H^2ClO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + 2 \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^2(C^2H^3)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + C^2H^3O^2 + NaCl.$$

L'acide retiré du sel de soude se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique et bouillant à 198 degrés.

En faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'éthylate, l'amylate et le phénylate de soude, on obtient des composés correspondants.

Ces produits paraissent n'être autres que des éthers acides de l'acide glycollique.

Le second terme de la substitution, que nous désignerons sous le nom d'*acide bichloracétique*, est solide et cristallisable comme le précédent.

On l'obtient soit en même temps que l'acide monochloré, par l'action du chlore sur l'acide acétique cristallisable en présence de l'iode, soit par l'action du chlore sec sur l'acide monochloracétique sous l'influence de la lumière solaire. On maintient le produit pendant au moins une heure au bain-marie, pour chasser la majeure partie de l'acide chlorhydrique qu'il retient en dissolution ; on le distille ensuite, en ayant soin de rejeter les premières portions ; on l'abandonne enfin, sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de la potasse caustique destinée à absorber les dernières traces d'acide chlorhydrique qui s'opposerait à la cristallisation de l'acide.

Au bout de quelques jours l'acide cristallise d'ordinaire.

Il se présente sous la forme de tables rhomboédriques. Il bout à 195 degrés. A l'état liquide, sa densité est de 1,522 à 15 degrés.

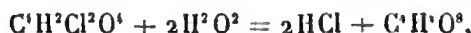
Sa composition est exprimée par la formule



$$C^4H^2Cl^2O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

La chaleur et l'eau font éprouver soit à l'acide libre, soit à ses sels, des transformations intéressantes, entièrement analogues à celles que nous avons signalées précédemment à l'égard de l'acide monochloré.

En effet, on a



$$C^4H^2Cl^2O^4 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^4H^4O^8,$$



$$C^4HMCl^2O^4 + 2H^2O^2 = MCl + HCl + C^4H^4O^8.$$

L'*acide trichloracétique,* dernier terme de la substitution, diffère des précédents en ce que, loin de se comporter comme eux sous l'influence des alcalis hydratés, il se dédouble à la manière de l'acide normal en carbonate et en chloroforme, qui n'est autre que du gaz des marais dans lequel 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents de chlore.

Pour préparer l'acide trichloracétique, M. Dumas introduit de

l'acide acétique cristallisable dans des flacons remplis de chlore sec à la dose de 9 décigrammes d'acide par litre de chlore.

Lorsque les flacons ont été exposés pendant tout un jour à l'action d'un soleil ardent, leurs parois sont tapissées de cristaux. Dès qu'on les ouvre, il se dégage un gaz en grande partie formé d'acide chlorhydrique; il est en outre accompagné d'acide carbonique et de gaz chloroxycarbonique. Tout le gaz ayant été dégagé par une insufflation d'air parfaitement sec, on promène de l'eau contre les parois du flacon, de manière à dissoudre les produits de la réaction, et l'on soumet la solution à l'évaporation. L'acide oxalique, qui s'est formé en même temps que l'acide chloré, se sépare le premier; l'acide trichloracétique se dépose ensuite sous la forme de beaux rhomboèdres. Dans le cas où l'acide refuserait de cristalliser, on le distillerait sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre qui décomposerait l'acide oxalique sans agir sur l'acide trichloré.

Lorsqu'on fait agir, suivant M. Melsens, l'amalgame de sodium sur une dissolution d'acide trichloracétique, il se produit, sous l'influence de l'hydrogène naissant développé par l'amalgame, un phénomène de substitution inverse, et l'on revient à l'acide acétique normal



$$C^4HCl^3O^4 + 3H^2 = 3HCl + C^4H^4O^4.$$

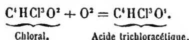
Sa composition est exprimée par la formule



$$C^4HCl^3O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

L'acide trichloracétique peut également s'obtenir, suivant M. Kolbe, en faisant agir l'acide azotique fumant sur le chloral, produit chloré qui prend naissance dans l'action réciproque du chlore et de l'alcool anhydre et dont nous avons décrit le mode de préparation à l'occasion de l'aldéhyde.

En effet, on a



$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + O^2 = \underbrace{C^4HCl^3O^4}_{\text{Acide trichloracétique.}}$$

L'acide trichloracétique forme de beaux rhomboèdres incolores, dont l'odeur est à peine sensible à froid et qui possèdent

une saveur âcre et caustique. Mis en contact avec la peau, cet acide ne tarde pas à la désorganiser et produit une véritable vésication. Sa vapeur, suffocante, possède une densité de 5,3.

Il fond à 46 degrés et bout vers 200. Sa densité à l'état solide est de 1,617.

Bouilli avec une solution de potasse employée en excès, il se dédouble en chloroforme et bicarbonate, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^4HCl^3O^4 + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^2KHO^6.$$

§ 458. Suivant MM. Perkin et Duppa, le brome réagit en vase clos sur l'acide acétique cristallisable à l'aide de la chaleur et fournit deux dérivés bromés, l'acide *monobromacétique* et l'*acide dibromacétique*.

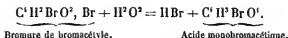
Pour préparer l'acide bromacétique, on introduit, dans des tubes en verre fort, un mélange d'acide acétique cristallisable et de brome sec dans les rapports de 1 équivalent du premier pour 2 du second.

Les tubes étant scellés sont ensuite chauffés à 150 degrés.

Lorsque le liquide des tubes ne présente plus qu'une couleur jaune clair, on arrête la chauffe. La pointe des tubes étant brisée après le refroidissement, il s'en échappe des torrents d'acide bromhydrique. Le contenu des tubes renferme un mélange d'acides *mono* et *dibromacétiques*, qui retiennent en dissolution de l'acide bromhydrique. Pour les séparer on opère de la manière suivante. On porte le liquide à la température de 130 degrés, et on l'y maintient pendant quelque temps en le faisant traverser par un courant d'acide carbonique; de cette façon on entraîne l'acide bromhydrique dissous. On ajoute alors au résidu son volume d'eau, puis on sature par du carbonate de plomb, on porte à l'ébullition, et l'on filtre. Au bout de quelque temps, le monobromacétate de plomb se sépare en cristaux, tandis que le bibromacétate demeure tout entier en dissolution. On recueille les cristaux, on les lave à l'eau froide, puis on les met en suspension dans l'eau à travers laquelle on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. On filtre de nouveau pour séparer le sulfure de plomb, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

A l'état de pureté, l'acide monobromacétique se présente sous la forme de rhomboèdres très-déliquescents, par suite très-solubles dans l'eau. Il fond au-dessous de 100 degrés et bout à 208. Il prend également naissance, suivant M. Gal, lorsqu'on fait agir l'eau sur le bromure de bromacétyle.

En effet on a



$$\underbrace{C^4H^2BrO^2, Br}_{\text{Bromure de bromacétyle.}} + H^2O^2 = HBr + \underbrace{C^4H^3BrO^4}_{\text{Acide monobromacétique.}}$$

Sa composition est représentée par la formule



$$C^4H^3BrO^4.$$

La préparation de l'*acide bibromacétique* est calquée sur celle de l'acide monobromé, il suffit ici de faire intervenir une plus grande quantité de brome.

C'est un liquide incolore, inodore, très-caustique, qui se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout entre 225 et 230 degrés en se décomposant en partie.

L'*acide tribromacétique* s'obtient, d'après M. Gal, soit au moyen de l'action réciproque du bromure d'acétyle tribromé et de l'eau, soit en faisant agir l'acide azotique concentré sur le bromal.

Il se présente sous la forme de prismes obliques, à base rhomboïdale, très-volumineux, qui fondent à 135 degrés. Il bout à 250 degrés. Une solution bouillante de potasse le décompose à la manière de l'acide trichloracétique, en formiate et en bromoforme.

Mis en contact avec la peau humide, il détermine, dans le point touché, une vive inflammation qui amène le soulèvement de l'épiderme.

Les sels que forme cet acide ont une grande tendance à cristalliser. Le sel de baryte se présente sous la forme d'aiguilles de plusieurs centaines de mètres de longueur, et le sel de cuivre forme des prismes volumineux qui sont isomorphes avec l'acétate.

L'action de l'eau sur ces acides et sur leurs sels, ainsi que celle de l'ammoniaque, fournit des résultats entièrement identiques à ceux que nous a présentés l'acide chloré.

§ 159. L'iode, dans son contact avec l'acide acétique, ne fournit

pas de dérivés par substitution. Agit-on à la température ordinaire ou bien à celle du bain-marie, aucune réaction ne se produit; chauffe-t-on les matières à 200 degrés dans un tube scellé à la lampe, on obtient un mélange d'acide iodhydrique et de charbon.

La substitution du chlorure d'iode à l'iode libre ne donne pas de résultats plus satisfaisants.

On peut néanmoins obtenir deux dérivés iodés de l'acide acétique correspondant aux composés bromés précédents en faisant agir, suivant MM. Perkin et Duppa, les éthers monobromacétique et bibromacétique, dissous dans un volume triple d'alcool, sur de l'iodure de potassium en poudre fine, le mélange étant emprisonné dans des tubes scellés à la lampe. On obtient ainsi les éthers des acides iodés qu'on change en sels de baryte en les faisant bouillir avec un excès de cette base; en décomposant le sel par un acide minéral, on en isole l'acide libre.

En opérant de la sorte, on obtient de beaux produits cristallisés qui constituent les acides *mono-iodacétique* et *bi-iodacétique*.

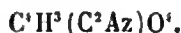
Leur composition est exprimée par les formules


$C^4H^3I\,O^4$, Acide mono-iodacétique.


$C^4H^2I^2O^4$, Acide bi-iodacétique.

Les réactions que présentent ces acides sont comparables à celles que fournissent les acides chlorés et bromés correspondants.

Par l'action de l'acide monochloracétique sur le cyanure de potassium, on obtient un composé correspondant, l'*acide cyanacétique*

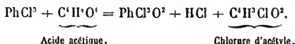

$$C^4H^3(C^2Az)O^4.$$

Ce dernier se décompose au contact des alcalis en ammoniaque et *acide malonique*, ainsi que l'exprime l'équation suivante :


$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2(KHO^2) = AzH^3 + C^6H^2K^2O^8.$$

§ 460. Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'acide acétique et sur les acétates : du chloroxyde de phosphore prend naissance, et l'on obtient un liquide volatil doué d'une odeur très-irritante, qui n'est autre que le chlorure d'acé-

tyle. La formation de ce produit s'explique facilement au moyen de l'équation



$$PhCl^3 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

Le persulfure de phosphore agit sur l'acide acétique cristallisable avec dégagement de chaleur en donnant un liquide acide, découvert par M. Kekulé et désigné par lui sous le nom d'*acide thiacétique*.

L'acide thiacétique est un liquide incolore. Son odeur désagréable et piquante rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et de l'acide sulfhydrique. Sa densité est de 1,074 à + 10°. Il ne se solidifie pas à — 17°. Il bout à 93 degrés.

Il se dissout dans l'eau surtout à chaud, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient longtemps à une température de 180 à 200 degrés, il éprouve une décomposition partielle, du soufre se sépare et de l'acide sulfhydrique se dégage.

Le chlore le décompose avec dégagement de chaleur et formation de chlorure de soufre, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'acétyle.

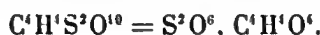
L'acide azotique le décompose avec explosion à l'aide d'une douce chaleur.

Lorsqu'on fait agir le chlorure d'iode sur l'acétate de soude anhydre, il se forme de l'acétate d'iode qu'on ne saurait séparer des autres produits de la réaction.

On peut, au contraire, l'obtenir facilement à l'état de pureté, suivant M. Schutzenberger, à qui l'on doit ces curieuses observations, en faisant arriver un courant d'acide hypochloreux anhydre dans de l'acide acétique anhydre tenant en suspension la moitié de son poids d'iode. Il se forme d'abord des cristaux blancs jaunâtres qui disparaissent bientôt en même temps que le liquide se décolore. Aux cristaux précédents succèdent de nouveaux cristaux grenus qu'on dessèche sur une plaque de porcelaine dégourdie; ces derniers constituent l'acétate d'iode.

§ 461. L'acide acétique cristallisable absorbe facilement les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et forme un acide copulé dont

la composition est représentée par la formule



$$C^4H^4S^2O^{10} = S^2O^6, C^4H^4O^4.$$

A l'état de pureté, ce composé se présente sous la forme d'aiguilles ou de fibres soyeuses qui fondent vers 62 degrés et se prennent de nouveau par le refroidissement en une masse radiée.

Chauffé à 160 degrés, l'*acide sulfacétique* dégage l'odeur caractéristique du caramel; à 200 degrés, il éprouve une décomposition complète.

Sa solution étendue n'est pas décomposée par l'ébullition. Il forme des sels solubles qui cristallisent en général sous des formes très-nettes.

L'acide sulfacétique prend encore naissance, suivant MM. Hofman et Buckton, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acétonitryle ou cyanure de méthyle.

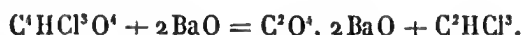
L'acide sulfacétique est un acide bibasique.

Lorsqu'on distille l'acide acétique concentré sur un excès de base alcaline, de baryte par exemple, il se forme de l'acide carbonique qui se fixe sur la base, en même temps qu'il se dégage du gaz des marais pur. La réaction est des plus nettes; on a



$$C^4H^4O^4 + 2BaO = C^2O^4, 2BaO + C^2H^4.$$

Si l'on soumet l'acide trichloracétique au même traitement, il se forme encore un carbonate, et du chloroforme se dégage; ce qu'on explique ainsi :



$$C^4HCl^3O^4 + 2BaO = C^2O^4, 2BaO + C^2HCl^3.$$

§ 462. J'ai signalé, relativement à la vapeur acétique, une anomalie singulière que m'ont offert tous les acides de ce groupe. Si l'on détermine, en effet, la densité de cette vapeur à 150 degrés, c'est-à-dire à 30 degrés au-dessus de son point d'ébullition, ainsi qu'on a coutume de le faire pour toutes les substances volatiles, on trouve un nombre qui correspond à 3 volumes de vapeur, contrairement à ce qu'on observe à l'égard des corps les mieux définis dont l'équivalent représente 4 volumes. Effectue-t-on de nouvelles déterminations à des températures croissantes, on trouve des nombres qui deviennent de plus en plus petits jus-

qu'à ce qu'on ait atteint une température de 120 degrés au-dessus de celle du point d'ébullition de l'acide, terme à partir duquel on obtient des nombres correspondant à 4 volumes de vapeur, qui demeurent constants jusqu'à 430 à 440 degrés, température à laquelle la vapeur acétique commence à se décomposer légèrement, ainsi que j'ai pu m'en assurer en déterminant la densité de vapeur de ce corps dans un bain de vapeur de soufre.

Les résultats consignés dans le premier Chapitre du tome Ier, § 28, p. 60, à l'article relatif à la détermination des densités de vapeur, démontrent de la manière la plus nette la réalité des faits que je viens d'énoncer.

§ 463. L'acide acétique, au maximum de concentration, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique pur et concentré sur l'acétate de soude desséché. En plaçant les matières dans une cornue de verre à laquelle on adapte une allonge et un récipient bitubulé, l'acide vient se condenser dans ce dernier. Il faut mettre de côté le premier tiers passé à la distillation : c'est l'acide le plus faible ; le reste étant refroidi donne des cristaux qu'on fait égoutter avec soin ; en soumettant le produit à des fusions et à des cristallisations successives, on obtient finalement l'acide pur.

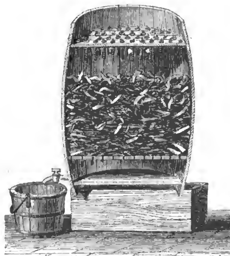
Dans les pharmacies, on s'est pendant longtemps procuré de l'acide acétique concentré qu'on désignait sous le nom de *vinaigre radical*, en soumettant à la distillation l'acétate de protoxyde de cuivre. On obtient de la sorte une liqueur verte qui perd sa couleur par une nouvelle rectification.

Dans les arts on prépare l'acide acétique sur une grande échelle, soit par l'oxydation des liqueurs alcooliques, soit par la distillation du bois.

Dans le premier cas, on introduit dans de grands cuviers des vins de mauvaise qualité, pauvres en alcool et riches en principes de nature albumineuse, tels que les vins de l'Orléanais, puis on les abandonne au contact de l'atmosphère. En y ajoutant de la levûre de bière, on rend leur oxydation plus prompte. Celle-ci se trouve surtout activée lorsqu'on ajoute au vin une substance mucilagineuse, qui se sépare pendant la fermentation acide des liqueurs alcooliques, et à laquelle on donne le nom de *mère de vinaigre*, laquelle n'est qu'un lacis de petits végétaux myco-

dermiques connus sous le nom de *mycoderma aceti*. D'après M. Pasteur, ce végétal emprunterait l'oxygène à l'atmosphère et le transmettrait à l'alcool à la manière du noir de platine. On obtient de la sorte un produit très-impur, employé comme vinaigre de table dans l'économie domestique, et qu'il serait nécessaire de soumettre à des manipulations particulières pour en retirer de l'acide acétique pur.

Fig. 38.



Un mélange d'alcool et d'eau, ramené au même degré alcoométrique que le vin, s'oxyde bien plus lentement au contact de l'air, même en présence de la levûre de bière, que ne le fait ce liquide. On peut néanmoins rendre cette absorption d'oxygène assez rapide en opérant de la manière suivante.

On introduit dans de grands tonneaux (*fig.* 38), dont la partie supérieure est munie d'un double fond, des copeaux de hêtre sur lesquels on fait tomber goutte à goutte la liqueur alcoolique. A cet effet, on dispose dans des trous, qui ont été pratiqués en très-grand nombre dans le fond supérieur, des bouts de ficelle qui, se trouvant retenus par des nœuds, les bouchent imparfaitement. La liqueur alcoolique, s'infiltrant le long de ces ficelles, tombe goutte

à goutte sur les copeaux, qui présentent une surface considérable à l'action oxydante de l'air. Ces copeaux sont préférables à ceux de beaucoup d'autres bois, en ce qu'ils renferment une matière azotée qui facilite l'absorption de l'oxygène par la liqueur alcoolique. Des trous pratiqués à la partie inférieure du tonneau et à la partie supérieure, près du double fond, déterminent, par suite de la chaleur qui se développe dans la masse, un renouvellement continuel d'air et favorisent ainsi l'oxydation. Un robinet établi à la partie inférieure du tonneau permet de faire écouler de temps en temps le liquide qui s'y est rassemblé; en le remettant dans la cuvette supérieure, et répétant plusieurs fois cette opération, on parvient à déterminer d'une manière assez rapide la conversion complète de l'alcool en acide acétique. La présence de l'acide acétique facilite elle-même cette transformation; c'est pour cette raison qu'on imbibe les copeaux de cet acide, avant de commencer l'opération. Il est important, en outre, que la température puisse s'élever jusqu'à 30 à 35 degrés; l'acétification se trouve ainsi singulièrement activée.

Pour retirer des liqueurs précédentes l'acide acétique qui y est contenu, on sature la liqueur acide par du carbonate de soude, on purifie par la cristallisation l'acétate obtenu, puis on le décompose par l'acide sulfurique. En employant de l'acétate de soude complétement sec et de l'acide sulfurique au maximum de concentration, on obtient de l'acide acétique monohydraté.

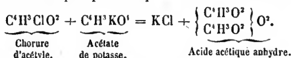
On prépare aujourd'hui dans les arts des quantités énormes d'acide acétique au moyen des liqueurs acides qui se produisent dans la distillation du bois. Cette distillation fournit des produits très-nombreux, les uns gazeux, les autres liquides; on obtient en outre un résidu charbonneux abondant. C'est dans la portion aqueuse du liquide distillé que se trouve l'acide acétique mélangé avec de l'esprit-de-bois, et quelques autres principes solubles; cette liqueur retient, en outre, une certaine quantité de goudron dissous à la faveur de l'acide acétique.

Pour en isoler l'acide à l'état de pureté complète, on rectifie ce liquide au bain-marie, afin d'en séparer l'esprit-de-bois, puis on le sature avec du carbonate de soude, ce qui détermine la séparation d'une certaine quantité de la matière goudronneuse.

L'acétate de soude impur, fortement coloré en brun, est soumis à l'action d'une température de 250 degrés, qui ne lui fait subir aucune altération, mais qui détruit le goudron d'une manière complète. De l'eau ajoutée à ce résidu détermine la séparation d'une matière charbonneuse en même temps qu'on obtient une liqueur claire qui fournit par l'évaporation des cristaux d'acétate de soude pur. Si ce sel présentait encore une couleur brunâtre, un nouveau grillage suivi d'une cristallisation le priverait entièrement de ses impuretés.

Une fois qu'on s'est procuré de l'acétate de soude pur, on le dessèche de manière à le priver entièrement de son eau de cristallisation, puis on le distille dans une cornue de verre avec un léger excès d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique vient se condenser dans un récipient convenablement refroidi. Le produit obtenu de la sorte, étant placé dans de la glace pilée, ne tarde pas à se concréter en une masse blanche cristalline : c'est l'acide acétique au maximum de concentration.

§ 464. On peut obtenir l'acide acétique anhydre en faisant agir le chloroxyde de phosphore sur l'acétate de potasse fondu. Comme le produit condensé pourrait retenir du chlorure d'acétyle, on le redistille sur de l'acétate de potasse jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlorure. La réaction s'explique facilement; sous l'influence du chloroxyde de phosphore une portion de l'acétate alcalin passe en effet à l'état de chlorure d'acétyle, tandis que l'autre, en réagissant sur le chlorure ainsi formé, fournit l'acide anhydre. C'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chorure d'acétyle.}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} = KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide acétique anhydre.}}.$$

§ 465. L'acide acétique anhydre est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent, et doué d'une odeur excessivement forte, analogue à celle de l'acide hydraté, mais rappelant en outre celle des fleurs d'aubépine. Sa densité est de 1,073 à + 20°,5. Il bout à 137°,5 et fournit une vapeur très-irritante. La densité de sa vapeur, prise à 50 degrés environ au-dessus du point d'ébullition, a été trouvée égale à 3,47, ce qui correspond à 4 volumes de va-

peur. Il ne présenterait donc pas l'anomalie que nous offre l'acide au maximum de concentration. Lorsqu'on le verse dans l'eau goutte à goutte, il gagne le fond du vase sans se mêler à ce liquide. Il ne s'y dissout que lorsqu'on chauffe le mélange ou qu'on l'agite à plusieurs reprises.

Les métaux l'attaquent plus ou moins vivement à l'aide de la chaleur; ces réactions, qui paraissent fort intéressantes, sont à peine connues.

§ 466. L'acide acétique forme, avec presque tous les oxydes, des sels solubles. Il n'y a que les acétates de molybdène et de tungstène qui soient insolubles, et ceux d'argent et de protoxyde de mercure qui soient très-peu solubles.

L'acide acétique forme avec un assez grand nombre d'oxydes des sels basiques. On connaît également des sels acides.

Tous les acétates sont décomposés par la chaleur; ceux qui renferment des alcalis ou des terres alcalines laissent un résidu de carbonate, tandis qu'il distille de l'acétone.

Nous avons fait connaître ces résultats en traitant de l'acétone.

Les acétates des métaux de la deuxième section laissent dégager l'acide acétique avec une extrême facilité sous l'influence de la chaleur.

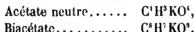
Les autres acétates fournissent, dans les mêmes circonstances, un mélange d'acide acétique, d'acide carbonique et d'acétone, en laissant pour résidu l'oxyde ou le métal pur.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution d'acétates, la base passe peu à peu à l'état de carbonate, et la liqueur se recouvre de moisissures verdâtres.

Les acétates sont faciles à reconnaître en raison de l'odeur de vinaigre qu'ils exhalent lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique.

L'acide acétique forme avec la potasse deux sels bien définis, un *acétate neutre* et un *biacétate*. On donne naissance au premier en saturant l'acide acétique par le carbonate de potasse. Le second s'obtient en ajoutant à l'acétate sec un excès d'acide acétique concentré, puis évaporant la liqueur; il se dépose alors tantôt sous la forme d'aiguilles ou de lamelles, tantôt sous la forme de prismes aplatis, suivant que l'évaporation est lente ou rapide.

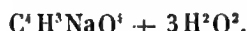
La composition de ces deux sels est représentée par les formules



Acétate neutre...... $C^4H^3KO^4$,
Biacétate........... $C^8H^7KO^8$.

On prépare l'*acétate de soude* en saturant l'acide acétique par le carbonate de soude. Il se dépose par évaporation de sa dissolution sous la forme de gros prismes rhomboïdaux obliques, qui s'effleurissent à l'air.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

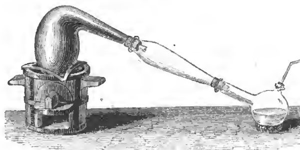


$$C^4H^3NaO^4 + 3H^2O^2.$$

L'*acétate de chaux* s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de chaux. Une évaporation ménagée l'abandonne sous la forme d'aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux, qui s'effleurissent rapidement dans un air sec. Il forme avec le chlorure de calcium une combinaison nettement cristallisée.

La distillation sèche de ce sel fournit de l'*acétone* en abondance. A cet effet, on introduit l'acétate desséché dans une cor-

Fig. 39.



nue de grès (*fig.* 39), au col de laquelle on adapte une allonge qui vient se rendre dans un récipient bitubulé que l'on refroidit avec soin. On porte la cornue au rouge sombre, et bientôt on voit apparaître des vapeurs qui se condensent dans le récipient en un liquide jaune. A l'aide de plusieurs rectifications opérées au bain-marie, on en sépare de l'acétone parfaitement pure.

Nous ne reviendrons pas sur ce produit dont nous avons fait

une étude détaillée lorsque nous nous sommes occupé de la famille des acétones.

L'*acétate d'alumine* est employé dans les fabriques de toiles peintes. On le prépare en décomposant l'alun par l'acétate de plomb. Il est incristallisable, gommeux, déliquescent. Sa saveur est fortement astringente. La chaleur le décompose facilement en mettant en liberté l'acide acétique.

L'*acétate de manganèse* est pareillement employé dans les fabriques de toiles peintes.

Le fer métallique se dissout à chaud dans l'acide acétique fort; la liqueur abandonne par la concentration de petites aiguilles incolores et soyeuses d'*acétate de protoxyde*, qui brunissent en absorbant l'oxygène atmosphérique. Cette facilité que possède l'acétate de protoxyde de se transformer en acétate de peroxyde le rend d'un emploi précieux comme agent de réduction, principalement à l'égard des dérivés par substitution nitrés.

L'acide acétique dissout avec facilité l'hydrate de sesquioxyde de fer. Le sel qui résulte de la combinaison de ces corps est incristallisable. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. La solution, qui est d'un brun foncé, laisse déposer un sous-sel par une ébullition prolongée.

Ce sel est employé dans les ateliers de teinture soit pour colorer les étoffes en jaune brunâtre, soit pour mordancer celles qui doivent être teintes en noir dans des bains qui renferment de l'acide tannique.

Acétates de cuivre. — L'acide acétique forme avec le protoxyde de cuivre un sel neutre et plusieurs sous-sels.

Le sel neutre, qu'on désigne dans le commerce sous les noms de *verdet* ou *cristaux de Vénus*, se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux légèrement efflorescents et s'obtient en dissolvant dans du vinaigre distillé le vert-de-gris, qui n'est autre qu'un sous-acétate.

Quand on chauffe brusquement les cristaux de verdet à l'air, ils s'enflamment et brûlent avec une belle flamme verte.

Le verdet, qui cristallise à la température ordinaire, retient une molécule d'eau de cristallisation.

Suivant Wöhler, en exposant au froid une solution de verdet,

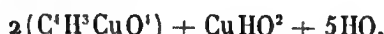
à laquelle on ajoute de l'acide acétique, on obtient de gros prismes, qui présentent la couleur bleue du sulfate de cuivre et renferment 5 équivalents d'eau de cristallisation. Lorsqu'on élève leur température à 35-40 degrés, ils perdent les $\frac{4}{5}$ de leur eau et sont ramenés à l'état de verdet ordinaire.

Les cristaux de verdet ne perdent pas d'eau à 100 degrés. Leur déshydratation s'effectue entre 140 et 240 degrés; à cette température elle est complète. Lorsqu'on les chauffe à 260 degrés, ils perdent de l'acide acétique. A 270 degrés, on voit apparaître les vapeurs blanches d'acétate cuivreux qui se condensent contre les parois du dôme en flocons lanugineux.

On l'emploie en médecine, d'ordinaire pour l'usage externe; on l'utilise dans l'industrie de la teinture et des impressions.

Le *vert-de-gris* du commerce est un mélange de plusieurs sous-sels qui se forment lorsqu'on expose le cuivre à l'action simultanée de l'air et des vapeurs de vinaigre. On connaît :

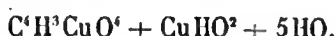
1° Un sel sesquibasique,



$$2(C^4H^3CuO^4) + CuHO^2 + 5HO,$$

qu'on obtient en versant de l'ammoniaque par petites portions dans une dissolution concentrée et bouillante de verdet jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve. Le sel se dépose en masse par le refroidissement de la liqueur.

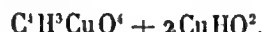
2° Un sel bibasique,



$$C^4H^3CuO^4 + CuHO^2 + 5HO.$$

Celui-ci cristallise en paillettes ou en aiguilles bleues.

3° Enfin un sel tribasique,



$$C^4H^3CuO^4 + 2CuHO^2.$$

C'est le plus stable des acétates de cuivre. On l'obtient soit en chauffant le sel neutre avec de l'alcool, soit en faisant digérer l'hydrate de protoxyde de cuivre avec une dissolution d'acétate neutre.

Ces différents acétates sont employés comme couleurs vertes dans la peinture à l'huile, et comme mordants dans la teinture en noir sur laine.

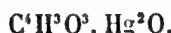
Tous les acétates de cuivre présentant des propriétés vénéneuses, on conçoit tout le danger qu'il y aurait à laisser refroidir dans des vases de cuivre des aliments additionnés de vinaigre.

Les *acétates de plomb* sont employés en médecine ou pour la fabrication de la céruse. On connaît un sel neutre et plusieurs sels basiques que nous avons fait connaître (t. II, partie minérale, § 875).

L'acide acétique forme avec les deux oxydes de mercure des combinaisons bien définies et cristallisables.

L'*acétate d'oxydule* se présente sous la forme de lamelles micacées d'un blanc argentin qui sont anhydres. Peu soluble dans l'eau, ce sel est entièrement insoluble dans l'alcool. Une légère chaleur le décompose en donnant de l'acide carbonique, du mercure métallique et de l'acide acétique. L'eau le décompose à l'ébullition en mercure et acétate de protoxyde.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^4H^3O^3, Hg^2O.$$

L'*acétate de protoxyde* se sépare par le refroidissement de sa dissolution sous la forme de lames nacrées demi-transparentes et anhydres. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le décomposent. On l'obtient en faisant dissoudre à chaud le protoxyde de mercure dans l'acide acétique.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^4H^3HgO^4.$$

L'*acétate d'argent* se présente sous la forme de lames flexibles et nacrées. Ce sel est anhydre et peu soluble dans l'eau. On peut l'obtenir par double décomposition avec des dissolutions concentrées d'acétate de soude et d'azotate d'argent.

Sa composition est représentée par la formule

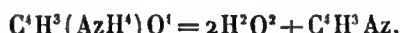


$$C^4H^3AgO^4.$$

§ 467. En saturant l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac, on obtient un sel blanc soluble dans l'eau que la distillation dédouble en ammoniaque, acide acétique et acétamide.

Ce sel fournit, lorsqu'on le distille avec de l'acide phosphorique anhydre, un liquide très-volatil possédant une odeur cyanhydrique, auquel on donne le nom d'*acétonitryle*, et qui, purifié, présente toutes les propriétés du cyanure de méthyle.

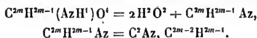
Cette réaction, qu'on peut formuler de la manière suivante :



$$C^4H^3(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^4H^3Az,$$

est entièrement analogue à celle que fournit le formiate d'ammoniaque.

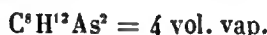
Tous les sels ammoniacaux de cette série présentent, du reste, un phénomène semblable, chacun d'eux fournissant l'éther cyanhydrique de l'alcool appartenant au terme immédiatement inférieur. Ce résultat général peut se formuler au moyen de l'équation



$$C^{2m}H^{2m-1}(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^{2m}H^{2m-1}Az,$$
$$C^{2m}H^{2m-1}Az = C^2Az, C^{2m-2}H^{2m-1}.$$

§ 468. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange à parties égales d'acétate de potasse sec et d'acide arsénieux, il se dégage des gaz qui consistent en acide carbonique, hydrure de méthyle et gaz oléfiant; il reste pour résidu du carbonate de potasse, tandis qu'il se condense dans le récipient un liquide complexe, renfermant de l'eau, de l'acétone, de l'acide acétique, ainsi qu'un produit huileux très-inflammable appelé primitivement *liqueur de Cadet,* du nom du chimiste à qui l'on en doit la découverte, et désigné postérieurement par M. Bunsen, qui nous en fait connaître les principales propriétés sous le nom de *cacodyle.*

Ce produit, auquel on peut donner naissance par l'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniure de potassium, peut se représenter par la formule



$$C^8H^{12}As^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

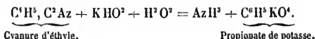
C'est un véritable radical susceptible de former avec l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, des oxyde, chlorures, iodures, etc., présentant l'analogie la plus parfaite avec les oxydes, chlorures, iodures, etc., formés par les métaux. Ce radical peut s'unir en trois proportions distinctes à l'oxygène et au soufre, engendrant ainsi des produits qui se comportent, les uns comme

des bases à l'égard des acides, et les autres comme des acides à l'égard des bases.

Nous décrirons d'une manière sommaire les propriétés de ce curieux produit dans un chapitre consacré spécialement à l'état des radicaux.

Acide propionique. (Éq. = 74.)

§ 469. Cet acide, découvert par M. Gottlieb, se forme dans plusieurs circonstances que nous allons passer successivement en revue. C'est ainsi qu'on l'obtient en faisant agir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la métacétone. On peut également lui donner naissance par l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide angélique, sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite ; par la fermentation de la glycérine et du tartrate de chaux ; enfin par l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique. On peut l'obtenir en proportions plus considérables et dans un état de pureté parfaite en mettant à profit la métamorphose qu'éprouve le cyanure d'éthyle de la part de la potasse, ainsi que nous l'avons indiqué. En effet, par suite de la décomposition de 3 molécules d'eau, il y a formation d'ammoniaque, tandis que les 3 équivalents d'oxygène mis en liberté, se fixant sur les éléments restants du cyanure, donnent naissance à de l'acide propionique. C'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4H^5, C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + KHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5KO^4}_{\text{Propionate de potasse.}}$$

On introduit dans une cornue tubulée de la potasse en dissolution alcoolique que l'on chauffe, et dans laquelle on fait arriver le cyanure goutte à goutte, en cohobant le liquide distillé tant qu'il possède l'odeur de ce produit ; dès qu'il ne présente plus qu'une odeur ammoniacale, on évapore à sec, et l'on distille le résidu soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide phosphorique sirupeux. On recueille ainsi de l'acide propionique, qu'on amène à l'état de pureté par de nouvelles rectifications.

Mais, de tous les modes de préparation de l'acide propionique, le plus simple et le plus commode est celui qu'ont fait connaître MM. Is. Pierre et Puchot.

Ce dernier consiste à introduire dans un bocal 400 grammes de bichromate de potasse, auxquels on ajoute 1100 grammes d'eau, et d'y faire arriver par très-petites portions à la fois un mélange de 500 grammes d'eau, 500 grammes d'acide sulfurique concentré et 120 grammes d'alcool propylique.

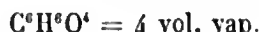
L'opération étant terminée et le mélange abandonné à lui-même pendant quelque temps, il se dépose au fond du vase un précipité violet grenu que surnage une eau mère acide renfermant l'acide propionique.

La distillation de cette dernière fournit un acide très-étendu qu'on peut facilement amener au maximum de concentration en le saturant par du carbonate de potasse, faisant cristalliser le sel alcalin, le séchant et le distillant finalement avec de l'acide sulfurique concentré.

Ainsi préparé, l'acide propionique se présente sous la forme d'un liquide incolore. L'eau le dissout en proportions considérables; il en est de même de l'alcool. Il bout à 140 degrés. Sa saveur fortement acide rappelle à la fois celle de l'acide butyrique et de l'acide acrylique. Il forme avec les bases des sels solubles et généralement cristallisables.

Il donne avec le chlore, le brome et l'iode des dérivés analogues à ceux que fournit l'acide acétique, sur lesquels nous reviendrons lorsque nous nous occuperons des *acides glycérique* et *lactique*.

La composition de l'acide propionique est représentée par la formule



$$C^6H^6O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide butyrique. (Éq. = 88.)

§ 470. Cet acide se rencontre dans la nature, tantôt à l'état libre, tantôt en combinaison avec des bases minérales, tantôt uni à la glycérine. Plusieurs réactions chimiques donnent également naissance à ce produit. C'est ainsi qu'on observe sa formation dans la distillation des matières animales avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse. Ces mêmes matières paraissent également susceptibles

de se transformer en acide butyrique, lorsqu'on les abandonne à la décomposition spontanée au contact de l'atmosphère.

Mais, de tous les modes de production, le plus curieux et le plus important, au point de vue de sa préparation, consiste dans les métamorphoses que les matières sucrées et amylacées éprouvent de la part du fromage ou du gluten en décomposition. Ces substances se changent d'abord en acide lactique par un simple jeu d'isomérie, puis finalement en acide butyrique, en dégageant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

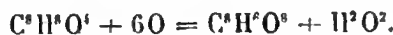


$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 2H^2.$$

§ 471. Quel que soit son mode de production, l'acide butyrique pur présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, très-limpide et très-mobile, dont l'odeur rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et du beurre rance; sa saveur est âcre et brûlante ; il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Suivant qu'il est fourni par la fermentation des liquides sucrés ou qu'il provient de l'oxydation de l'alcool butylique, l'acide butyrique présente un point d'ébullition très-différent : le premier bout en effet à 164 degrés, le second entre 155 et 157 degrés. Dans les deux cas, il distille sans éprouver la moindre altération. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. Un froid de − 20° ne le fait pas changer d'état ; mais le mélange d'acide carbonique solide et d'éther le transforme en une masse solide cristalline formée de larges lames. La densité de cet acide est de 0,988 à zéro ; la densité de sa vapeur, prise à 100 degrés au-dessus de son point d'ébullition, a été trouvée égale à 3,07.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide butyrique à froid, il ne l'attaque que faiblement même à chaud.

L'acide azotique le dissout à froid sans l'altérer ; par une longue ébullition il le transforme en acide succinique. Cette réaction curieuse, observée par M. Dessaignes, peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 6O = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + H^2O^2.$$

L'acide butyrique absorbe le chlore en donnant naissance à de nouveaux acides qui en dérivent par la substitution d'une certaine quantité de chlore à une proportion équivalente d'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans de l'acide butyrique exposé à la lumière directe du soleil, le gaz est absorbé très-avidement et l'on observe un dégagement considérable d'acide chlorhydrique. Lorsque la coloration du chlore se manifeste d'une manière permanente, on cesse de le faire arriver dans le liquide, et, pour entraîner le gaz dissous ainsi que l'acide chlorhydrique, on fait passer à travers la liqueur un courant de gaz carbonique desséché. On obtient finalement un liquide visqueux, plus dense que l'eau, dans laquelle il est peu soluble, et dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^8H^6Cl^2O^4.$$

En épuisant l'action du chlore sous l'influence de la radiation solaire, on obtient au bout d'un très-long temps un acide blanc, solide, cristallisable en prismes obliques à base rhombe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool fondant à 140 degrés et distillant sans altération à une température beaucoup plus élevée.

La composition de ce produit est représentée par la formule



$$C^8H^4Cl^4O^4.$$

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés de l'acide butyrique avec du brome dans les rapports de 1 à 2 en équivalents, il y a formation d'acide bromhydrique et d'*acide butyrique monobromé*, dont la composition est représentée par la formule



$$C^8H^7BrO^4.$$

C'est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique. Il bout vers 200 degrés en éprouvant une décomposition partielle.

Chauffé avec de l'eau dans des tubes scellés à la lampe, il se transforme en acide oxybutyrique, homologue supérieur de l'acide lactique, qu'on désigne aussi pour cette raison sous le nom d'*acide butylactique :* il y a production d'acide bromhydrique.

Au contact d'une solution alcoolique d'ammoniaque, il se transforme en un homologue supérieur du glycocolle et de l'alanine.

MM. Friedel et Machuca, à qui l'on doit l'étude du composé précédent, ont obtenu pareillement un *acide dibromobutyrique*, composé liquide qui bout vers 240 degrés, sous la pression de $0^m,003$ de mercure, et qui se décompose en grande partie lorsqu'on le distille sous la pression normale de l'atmosphère.

J'ai déterminé, de mon côté, la production d'un isomère de cet acide, en faisant agir la potasse en proportion insuffisante sur l'acide citraconique dibromé. En effet, on a



$$C^{10}H^6Br^2O^8 = C^2O^4 + C^8H^6Br^2O^4.$$

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de butyryle; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + PhCl^5 = \underbrace{C^8H^7ClO^2}_{\text{Chlorure de butyryle.}} + \underbrace{PhCl^3O^2}_{\text{Chloroxyde de phosphore.}} + ClH.$$

L'acide butyrique est également attaqué par le pentasulfure de phosphore avec dégagement de chaleur. On obtient un liquide dont l'odeur très-désagréable rappelle à la fois celle de l'acide sulfhydrique et celle de l'acide butyrique.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau. L'alcool le dissout très-bien.

Sa composition est exprimée par la formule



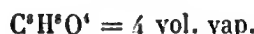
$$C^8H^8O^2S^2.$$

On le désigne sous le nom d'*acide thiobutyrique*.

Les butyrates alcalins se décomposent à la distillation sèche, en donnant naissance à un produit très-volatil doué d'une odeur spiritueuse, analogue à l'acétone, auquel on a, pour cette raison, donné le nom de *butyrone* et que nous avons déjà étudié.

Si l'on distille un mélange de butyrate alcalin et d'acide arsénieux, on obtient un produit arsénical doué d'une odeur très-fétide, qui paraît être l'analogue du cacodyle dans la série propylique.

La composition de l'acide butyrique est exprimée par la formule



$$C^8H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

On peut obtenir trois acides présentant exactement la composition de l'acide butyrique à l'aide des réactions suivantes :

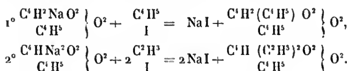
La première consiste à faire agir le gaz carbonique desséché sur l'hydrure de propyle sodé, ce qui donne



$$C^2O^4 + C^6H^7Na = C^8H^7NaO^4.$$

En distillant le produit de cette réaction avec de l'acide sulfhydrique, il se forme du sulfate de soude qui reste dans la cornue, tandis que l'acide réduit en vapeur vient se condenser dans le récipient.

Les deux autres modes de production sont basés, l'un sur l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'éther acétique monosodé, l'autre sur l'action mutuelle de l'iodure de méthyle et de l'éther acétique disodé; c'est ce qu'expriment les équations suivantes :



$$1^\circ \left.\begin{matrix} C^4H^2NaO^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix} = NaI + \left.\begin{matrix} C^4H^2(C^4H^5)\ O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2,$$

$$2^\circ \left.\begin{matrix} C^4HNa^2O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} = 2NaI + \left.\begin{matrix} C^4H\ (C^2H^3)^2O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

La saponification de ces éthers par la potasse fournit des sels que l'acide sulfurique décompose en mettant en liberté dans les deux cas un acide représenté par la formule brute



$$C^8H^8O^4,$$

mais dont la constitution est entièrement différente.

ACIDE ISOBUTYRIQUE. (Éq. = 88.)

§ 472. D'après M. Morkownikoff l'acide qu'on obtient par l'action de la potasse sur le cyanure isopropylique, lequel prend naissance dans l'action réciproque du cyanure de potassium et de l'iodure d'isopropyle, bien que présentant la composition de l'a-

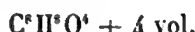
cide butyrique, ne serait qu'isomère avec ce dernier. C'est pour cette raison qu'il le désigne sous le nom d'*acide isobutyrique*.

Traité par le brome, il perd 1 équivalent d'hydrogène qu'il échange contre 1 équivalent de brome avec dégagement d'acide bromhydrique. Purifié, cet acide se présente en cristaux qui fondent à 42 degrés et se décomposent en parties par la distillation.

L'acide isobutyrique, qu'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse n'attaque que très-difficilement, serait, au contraire, vivement attaqué par ce dernier lorsqu'on le chauffe, en tubes scellés, entre 140 et 150 degrés. Il se forme, dans ce cas, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acétone.

M. Redtenbacker a signalé l'existence de l'acide isobutyrique dans les fruits du *caroubier*. Celui qu'on obtient par l'oxydation de la conicine est de l'acide normal.

La composition de l'acide isobutyrique, isomère du précédent, est représentée par la formule



$$C^8H^8O^4 + 4 \text{ vol.}$$

Acide valérique (Éq. = 102.)

§ 473. Cet acide, qu'on extrait de la racine de valériane, se rencontre dans la racine d'angélique, ainsi que dans les baies mûres et dans l'écorce du *Viburnum opulus*. M. Chevreul en a signalé l'existence dans l'huile de marsouin. La gélatine, la fibrine, l'albumine et la caséine en fournissent également lorsqu'on les distille avec un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse ou de bioxyde de manganèse; enfin ces mêmes substances azotées paraissent fournir de l'acide valérique, lorsque, abandonnées à elles-mêmes, elles sont soumises à la fermentation putride.

Lorsqu'on veut se procurer l'acide valérique en quantités considérables et d'une manière facile, on a recours à l'alcool amylique, cette substance présentant à l'égard de l'acide valérique les mêmes relations que l'alcool ordinaire à l'égard de l'acide acétique. Cette transformation de l'alcool amylique en acide valérique peut s'effectuer soit au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichro-

mate de potasse, soit par l'intervention simultanée de l'air et du noir de platine, soit enfin en chauffant à 200 degrés de la chaux potassée sur laquelle on fait tomber goutte à goutte de l'alcool amylique.

L'acide valérique peut également se dériver de la leucine, soit en faisant agir sur cette substance un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique de concentration moyenne, soit en la chauffant avec de l'hydrate de potasse. Dans ce dernier cas, il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène, et l'on obtient pour résidu du valérate de potasse, dont on peut facilement l'extraire en le distillant avec un léger excès d'acide sulfurique moyennement concentré.

§ 474. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour la préparation de l'acide valérique, ce composé se présente sous la forme d'un liquide très-fluide, incolore, d'une odeur acide et persistante qui rappelle celle du fromage pourri; sa saveur est acide et piquante. Il produit une tache blanche sur la langue, phénomène que présente l'acide butyrique et qu'offrent plusieurs autres acides de cette série. Sa densité est de 0,937 à 16 degrés. La densité de sa vapeur est de 3,58. Il bout à 176 degrés. Cette vapeur présente les mêmes anomalies que celles des acides précédents.

Refroidi à — 15°, cet acide reste parfaitement liquide. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

L'acide valérique se dissout dans 30 parties d'eau à la température ordinaire; il forme avec ce liquide un hydrate défini. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions; il en est de même de l'acide acétique concentré.

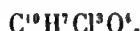
Les valérates alcalins, soumis à la distillation sèche, se décomposent en donnant un composé qui correspond à l'acétone, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *valérone*; il se produit en même temps une certaine quantité d'aldéhyde valérique.

Au rouge, les vapeurs d'acide valérique se décomposent, en présence des bases alcalines, en carbonate et en une série de carbures d'hydrogène polymères du gaz oléfiant.

Le chlore, en réagissant sur l'acide valérique, donne naissance

à deux produits bien distincts, suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou sous l'influence de la radiation solaire directe.

Dans le premier cas, on obtient une huile peu fluide, plus pesante que l'eau, douée d'une faible odeur et possédant une saveur âcre et brûlante. Ce produit, qui diffère de l'acide valérique normal par la substitution de 3 molécules de chlore à 3 molécules d'hydrogène, est représenté par la formule



$$C^{10}H^{7}Cl^{3}O^{4}.$$

C'est l'*acide trichlorovalérique.*

Le produit formé dans la seconde circonstance présente un aspect entièrement semblable au précédent ; il n'en diffère que par 1 molécule d'hydrogène en moins et 1 molécule de chlore en plus ; c'est l'*acide tétrachlorovalérique,* dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4}.$$

L'acide valérique dissout beaucoup de brome et d'iode ; mais il ne paraît éprouver aucune altération de la part de ces corps à la température ordinaire, même à la lumière solaire.

Chauffé avec du brome en vase clos, l'acide valérique perd de l'hydrogène à l'état d'acide bromhydrique et donne naissance à des acides bromés.

Le valérate de potasse est décomposé par un courant galvanique. Il se dégage un gaz qui consiste en hydrogène, acide carbonique et butène ; il se rend en même temps à la surface du liquide une substance huileuse, d'une odeur éthérée, formée pour la plus grande partie d'un carbure d'hydrogène, qu'on désigne sous le nom de *valéryle.* Les différents acides de ce groupe fournissent, lorsqu'on les électrolyse, des résultats semblables.

La composition de l'acide valérique est représentée par la formule



$$C^{10}H^{10}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 175. On connaît plusieurs acides répondant à la formule



$$C^{10}H^{10}O^{4},$$

qui, tout en présentant une composition identique, nous offrent

des différences très-appréciables dans leurs propriétés. Nous allons les passer sommairement en revue; ce sont :

1° L'acide qu'on retire de la racine de la valériane;

2° Celui qu'on obtient en faisant agir la potasse sur le cyanure de butyle (dérivé de l'alcool butylique normal);

3° Celui qu'on obtient en faisant agir la potasse sur le cyanure de butyle (dérivé de l'alcool butylique de fermentation);

4° Celui qui prend naissance lorsqu'on fait agir la potasse sur le cyanure de butyle (dérivé du triméthylcarbinol);

5° Les deux acides qu'on obtient par l'oxydation des deux alcools amyliques actif et inactif;

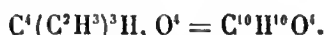
6° L'acide dérivé de la leucine;

7° L'acide obtenu par MM. Friedel et Silva par l'oxydation de la pinacoline.

Ces huit acides, indépendamment des différences que présentent les sels qu'ils forment avec une même base, soit au point de vue de la forme cristalline, soit relativement à la solubilité dans divers véhicules, offrent des différences très-appréciables dans leurs points de fusion, leurs densités et la température à laquelle ils entrent en ébullition; c'est ce qu'on pourra facilement constater à l'inspection du tableau suivant :

NOMS DES ACIDES.	TEMPÉRATURE de fusion.	DENSITÉ à zéro.	POINT d'ébullition.
Acide normal	au-dessous de −15°	0,958	185
» du cyanure d'isobutyle	Id.	0,947	174
» de la racine de valériane	Id.	0,946	174,3
» de l'alcool amylique inactif	Id.	0,946	174,5
» de l'alcool amylique actif	Id.	0,951	173,5
» de la leucine	»	»	171
» de MM. Friedel et Silva	+30	»	163
» de M. Boutlerow	+30 à 35	»	161

L'acide de M. Boutlerow, dérivé du cyanure de l'alcool tertiaire, le triméthylcarbinol, doit plutôt être considéré comme l'acide acétique triméthylé



$$C^4(C^2H^3)^3H, O^4 = C^{10}H^{10}O^4.$$

MM. Friedel et Silva considèrent l'acide qu'ils ont obtenu par l'oxydation de la pinacoline comme identique à celui de M. Boutlerow, ce qui réduirait le nombre de ces acides à sept.

Parmi les autres, il en est évidemment un certain nombre qui, mieux étudiés, devront présenter l'identité la plus parfaite ; tels sont l'acide extrait de la valériane et ceux qui sont fournis par les deux alcools amyliques.

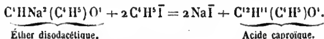
Acide caproïque. (Éq. = 116.)

§ 476. Cet acide se rencontre à l'état de combinaison avec la glycérine, soit dans le beurre de vache et de chèvre, soit dans l'huile de coco ; c'est de ces substances qu'on l'extrait par des procédés dont il serait trop long de donner ici la description.

On peut l'obtenir très-facilement au moyen du cyanure d'amyle, en décomposant ce produit par une dissolution alcoolique de potasse ; du gaz ammoniac se dégage en abondance, et l'on obtient un résidu de caproate qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Ce sel ayant été dissous dans une petite quantité d'eau, on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique qui met en liberté l'acide caproïque. Le produit brut est soumis à la distillation ; on met à part les portions qui distillent entre 198 et 200 degrés ; celles-ci constituent l'acide caproïque pur.

MM. Franckland et Duppa ont obtenu synthétiquement cet acide à l'état d'éther en faisant agir l'iodure d'éthyle sur l'éther disodacétique.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^4HNa^2(C^4H^5)O^4}_{\text{Éther disodacétique.}} + 2C^4H^5\bar{I} = 2Na\bar{I} + \underbrace{C^{12}H^{11}(C^4H^5)O^4}_{\text{Acide caproïque.}}.$$

En saponifiant cet éther par la potasse et décomposant ensuite

le sel par l'acide sulfurique, on obtient un acide huileux que MM. Franckland et Duppa considèrent non comme identique à l'acide extrait du beurre, mais comme simplement isomérique.

§ 477. L'acide caproïque est un liquide incolore, huileux, dont l'odeur rappelle à la fois celle du vinaigre et de la sueur; sa saveur, acide et piquante, présente un arrière-goût douceâtre. Sa densité est de 0,930 à 15 degrés ; la densité de sa vapeur est de 4,26. Il bout à 200 degrés. L'acide caproïque exige pour se dissoudre environ 100 parties d'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. L'acide caproïque se dissout à froid dans l'acide sulfurique sans éprouver la moindre modification ; de l'eau ajoutée à la liqueur le sépare inaltéré.

Les caproates alcalins se décomposent à la manière des acétates en fournissant des produits analogues.

Une dissolution de caproate de potasse ou de soude soumise à l'électrolyse se comporte à la manière d'une solution d'acétate de butyrate ou de valérate. Il se produit un mélange de diamyle



$$C^{20}H^{22}$$

et de caproate d'amyle.

La composition de l'acide caproïque est représentée par la formule



$$C^{12}H^{12}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide œnanthylique ou heptylique. (Éq. = 130.)

§ 478. Cet acide se produit en quantités notables par l'action de l'acide azotique du commerce sur la plupart des matières grasses; mais l'huile de ricin le fournit en quantité plus abondante que les autres.

A cet effet, on chauffe l'huile de ricin avec l'acide azotique dans une cornue spacieuse ; il se manifeste au début une action très-énergique; dès que le dégagement des vapeurs nitreuses vient à cesser, on retire la cornue du feu ; on trouve alors dans le récipient une huile mélangée d'acide azotique et d'eau ; on sépare l'huile au moyen d'une pipette, on la lave avec de l'eau, puis on la soumet à la distillation, après l'avoir préalablement séchée sur de l'acide phosphorique anhydre.

Ce même acide s'obtient par l'oxydation directe de l'aldéhyde œnanthylique.

M. Franchimont s'est procuré tout récemment cet acide en faisant agir la potasse sur le cyanure d'hexyle, purifiant l'heptylate ainsi formé et le décomposant par l'acide sulfurique. L'huile qui se sépare étant séchée sur de l'acide phosphorique anhydre, puis rectifiée, fournit l'acide heptylique dans un état de pureté parfaite.

C'est un liquide incolore, huileux, d'une odeur grasse très-faible, différent par suite de celui que fournit l'huile de ricin, qui, d'après Tilley, posséderait une odeur aromatique agréable. Il bout entre 223 et 224, sous la pression de $0^{m},762$, sans éprouver de décomposition appréciable, tandis que, suivant Tilley, l'acide de l'huile de ricin se décomposerait par la chaleur.

Sa densité est de 0,921 à 24 degrés.

Dans un travail que j'avais entrepris sur cet acide et que je crus ne pas devoir publier, les recherches de M. Tilley ayant paru dans un recueil scientifique avant que les miennes fussent terminées, j'avais constaté que l'acide que m'avait fourni l'huile de ricin par ébullition avec de l'acide nitrique étendu, bouillait entre 220 et 222 degrés, qu'il possédait une odeur aromatique très-faible, et que, de plus, il laissait à la distillation un résidu peu sensible, propriétés qui se confondent avec celles que M. Franchimont assigne à son acide.

Peu soluble dans l'eau, l'acide heptylique se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Refroidi à — 18°, il se solidifie immédiatement en une masse lamelleuse qui, à — 8°, était redevenue complétement liquide.

On connaît deux autres acides possédant la même composition, l'un obtenu par M. Schorlemmer, en oxydant l'heptylène extrait des pétroles de Pensylvanie, le second obtenu par MM. Franckland et Duppa et désigné par eux, d'après son origine, sous le nom d'*acide amylacétique*.

Le premier paraît identique à l'acide heptylique; le second n'est peut-être qu'isomérique.

La composition de l'acide heptylique ou œnanthylique est représentée par la formule



$$C^{14}H^{14}O^{4}.$$

Acide caprylique ou octylique. (Éq. = 144.)

§ 479. Cet acide, qu'on rencontre dans le beurre de vache, dans celui de chèvre, dans l'huile de coco, dans le fromage et dans plusieurs matières grasses odorantes, s'obtient facilement par l'oxydation de l'alcool caprylique; il existe, en effet, entre ces deux substances une relation fort simple, entièrement comparable à celle qu'on observe entre l'alcool et l'acide acétique.

Nous n'entrerons pas dans le détail de la préparation de cet acide, nous nous bornerons à faire connaître ses principales propriétés.

L'acide caprylique fond, entre 14 et 15 degrés, en un liquide huileux et limpide. Lorsqu'on le refroidit lentement, il donne naissance à des feuillets brillants qui présentent une grande ressemblance avec la cholestérine. Sa densité est de 0,990 à 20 degrés; la densité de sa vapeur, de 5,31 à 270 degrés.

Il bout entre 237 et 239 degrés.

L'eau en dissout de très-faibles quantités à froid et à chaud. L'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

Lorsqu'on le distille avec un excès de chaux potassée, il donne naissance à des hydrocarbures gazeux et liquides, homologues du gaz oléfiant.

Le chlore et le brome agissent sur cet acide et donnent naissance à des produits qui n'ont pas été étudiés.

L'acide nitrique concentré fournit, par un long contact avec cet acide, un dérivé nitré qui se présente sous la forme d'une huile d'un jaune rougeâtre. Son odeur est toute particulière, sa saveur amère, sa densité de 1,093 à 18 degrés.

On ne peut le distiller. Lorsqu'on le chauffe, il noircit, dégage des vapeurs nitreuses et produit une légère détonation lorsqu'on élève davantage sa température.

Cet acide neutralise complétement les alcalis et forme des sels qu'on n'a pu obtenir à l'état cristallisé.

La composition de l'acide caprylique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{16}O^{4}.$$

Acide pélargonique. (Éq. = 158.)

§ 480. Cet acide, extrait pour la première fois des feuilles du géranium, se prépare avec la plus grande facilité par l'oxydation de l'essence de rue opérée au moyen de l'acide azotique du commerce. A cet effet, on introduit dans un grand ballon de verre 1 partie d'essence de rue et $2\frac{1}{2}$ parties environ d'acide azotique ordinaire, puis on chauffe au moyen de quelques charbons. La réaction, très-vive au début, se calme peu à peu, et bientôt les vapeurs rouges qui s'étaient manifestées d'abord en grande abondance finissent par disparaître presque complétement; à cette époque, on arrête l'opération. On décante l'huile acide, on la lave avec de l'eau, puis on la traite par une lessive de potasse caustique, afin de séparer une petite quantité d'une huile neutre très-âcre qui l'accompagne presque toujours. On décompose la dissolution du sel de potasse par l'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide pélargonique impur; on lave ce dernier, puis on le purifie par la distillation.

§ 481. A l'état de pureté, l'acide pélargonique est une huile incolore, d'une odeur faible et désagréable, qui rappelle celle de l'acide butyrique, mais beaucoup plus faible. Il se prend par le froid en une masse cristalline qui fond vers 10 degrés.

A peine soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Il bout à la température de 260 degrés et distille sans éprouver d'altération.

Chauffé avec quatre à cinq fois son poids de chaux potassée, il donne beaucoup de gaz ainsi qu'un hydrocarbure qui est principalement formé d'octylène.

La distillation du pélargonate de baryte sec fournit de la *pélargone.*

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement en donnant naissance à du chlorure de pélargyle.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{18}H^{18}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide caprique ou décylique. (Éq. = 172).

§ 482. Cet acide a été découvert par M. Chevreul dans le beurre du lait de vache. M. Georgey l'a extrait de l'huile de coco. Suivant M. Rowney, on peut extraire des quantités notables de cet acide de l'huile odorante des distilleries d'Écosse, bouillant au-dessus de 132 degrés, qui le contiennent à l'état de caprate d'amyle.

Il suffit de le saponifier par la potasse ; de l'alcool amylique prend naissance et se dégage, tandis qu'il reste un caprate alcalin qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide caprique se sépare alors sous la forme d'une huile qui vient nager à la surface. On le décante, on le lave à l'eau distillée, puis on l'amène à l'état de sel de baryte qu'on purifie par cristallisation. On transforme ce sel en caprate de soude, au moyen du carbonate, et l'on décompose finalement la dissolution du caprate de soude par l'acide sulfurique, qui précipite l'acide à l'état solide. Pour le purifier on le comprime entre des doubles de papier buvard, on le dissout ensuite dans l'alcool, puis on ajoute de l'eau à la liqueur jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler. Par le repos, l'acide caprique se sépare à l'état de cristaux bien définis.

C'est une substance cristalline, incolore, dont l'odeur, qui rappelle celle du bouc, s'exalte lorsqu'on la chauffe. Cet acide fond entre 27 et 30 degrés. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroidissement sous la forme de paillettes. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien, mais ne l'abandonnent pas à l'état de cristaux par l'évaporation; l'eau, ajoutée à la dissolution alcoolique, le sépare sous la forme de petites aiguilles.

La composition de l'acide caprique est représentée par la formule



$$C^{20}H^{20}O^{4}.$$

Tableau résumant les densités et les points d'ébullition des dix premiers acides de la série formique.

NOMS des acides.	DENSITÉ.	POINTS d'ébullition.	NOMS des observateurs.
Ac. formique.......	1,235	de 98 à 100°	
» acétique........	1,054	118°	Linnemann.
» propionique....	0,996	140°,6	Id.
» butyrique......	0,958	162°,3	Id.
» valérianique....	0,941	184°	Lieben et Rossi.
» caproïque......	0,929	205,5 à 205°	Franchimont et Zincke.
» œnanthylique ou heptylique....	0,921	223 à 224°	Franchimont.
» caprylique......	0,914	237 à 239°	Zincke.
» pélargonique...	0,906	253 à 254°	Franchimont et Zincke.
» caprique.......		273 à 276°	Grimaux.

Acide laurique. (Éq. = 200.)

§ 483. Découvert par M. Marsson, dans la matière grasse extraite des baies du laurier, cet acide a été retrouvé dans un grand nombre de produits naturels, entre autres dans les fèves péchurines, dans le beurre de coco, dans la matière grasse retirée des fruits du *Mangifera gabanensis*, dans le blanc de baleine, etc.

Nous ne décrirons pas ici les divers procédés employés pour sa préparation, ce qui nous entraînerait trop loin; nous nous bornerons à en faire connaître les principales propriétés.

Insoluble dans l'eau, l'acide laurique se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud. L'éther le dissout aussi très-bien. La dissolution de cet acide dans l'alcool concentré ne donne pas de cristaux par l'évaporation, à moins qu'on ne la refroidisse fortement; dans ce cas, il se sépare en mamelons composés de petits cristaux aciculaires. Lorsqu'on le dissout à l'ébullition dans de l'alcool faible, il se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes réunies en faisceaux.

L'acide laurique fond à 43°,5. Par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline presque transparente et friable. Sa densité à 20 degrés est de 0,883.

Lorsqu'on distille le laurate de chaux bien sec, il se dégage une vapeur qui se condense en paillettes brillantes fusibles à 66 degrés et complétement. Cette substance est très-probablement l'acétone correspondant à l'acide laurique, la *laurone*.

La composition de l'acide laurique est représentée par la formule



$$C^{24}H^{24}O^{4}.$$

ACIDE MYRISTIQUE. (Éq. = 228.)

§ 484. Découvert par M. Playfair, dans le beurre de muscade, il a été retrouvé dans le beurre de coco, la graisse d'otoba, l'huile de croton, le pain de dika, etc. Il existe dans ces produits à l'état de *myristine* ou *glycéride myristique*.

Nous laisserons de côté, comme pour les acides précédents, les procédés de préparation de ce produit pour ne nous occuper que de ses propriétés.

A l'état de pureté, cet acide se présente sous la forme de lamelles cristallines blanches et brillantes. Il fond à 54 degrés et se prend, par le refroidissement, en écailles cristallines.

Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement. L'éther le dissout également bien. Soumis à la distillation, il se décompose partiellement.

L'acide azotique l'attaque à l'ébullition en dégageant des vapeurs nitreuses; il se forme en même temps des produits solubles qui n'ont pas été étudiés.

L'acide myristique forme des sels qui sont peu connus.

L'éther myristique est un liquide incolore qui, par un froid intense, se fige en cristaux gros et durs.

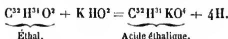
Sa composition est représentée par la formule



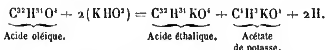
$$C^{28}H^{28}O^{4}.$$

Acide éthalique ou palmitique. (Éq. = 256.)

§ 485. Cet acide, qu'on rencontre souvent à l'état libre dans l'huile de palme exposée longtemps au contact de l'air, s'obtient par l'action réciproque de l'éthal ou de l'acide oléique et de la potasse en fusion. Dans le premier cas, l'éthal se transforme tout entier en acide éthalique avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide oléique, outre l'acide éthalique et l'hydrogène, il se produit une certaine quantité d'acide acétique. Ces réactions peuvent facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :



$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Éthal.}} + KHO^{2} = \underbrace{C^{32}H^{31}KO^{4}}_{\text{Acide éthalique.}} + 4H.$$



$$\underbrace{C^{32}H^{31}O^{4}}_{\text{Acide oléique.}} + 2(KHO^{2}) = \underbrace{C^{32}H^{31}KO^{4}}_{\text{Acide éthalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{3}KO^{4}}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2H.$$

L'acide éthalique est un corps solide, incolore, inodore, et plus léger que l'eau. Insoluble dans ce liquide, il se dissout en quantité considérable dans l'alcool et l'éther bouillants. Saturées, ces dissolutions se prennent en masse par le refroidissement; étendues, au contraire, elles laissent cristalliser l'acide sous la forme d'aiguilles fines qui se disposent en aigrettes. Il fond à 62 degrés et se prend par le refroidissement en une masse formée de paillettes brillantes et d'aspect nacré. D'après M. Fremy, l'acide palmitique qui a été chauffé à 250 degrés, tout en conservant la même composition et les mêmes propriétés, affecterait une forme cristalline différente en se séparant de sa dissolution alcoolique.

La composition de l'acide éthalique est représentée par la formule



$$C^{32}H^{32}O^{4}.$$

Acide margarique. (Éq. = 270.)

§ 486. Cet acide se produit par la saponification des matières grasses qui renferment de la margarine. On peut à cet effet em-

ployer soit de la graisse d'homme, soit des huiles végétales, en ayant soin, dans ce dernier cas, de les exposer préalablement au froid, afin de séparer la partie concrète qu'on débarrasse d'une nouvelle quantité du produit liquide qui l'accompagne par l'expression entre des matières absorbantes. Lors donc qu'on s'est procuré de la margarine à peu près pure, on la fait bouillir avec une lessive de potasse jusqu'à ce qu'elle soit complétement attaquée. On étend alors la liqueur d'eau et l'on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin ; on détermine ainsi la séparation d'un margarate alcalin, celui-ci n'étant pas sensiblement soluble dans une liqueur qui renferme un excès de chlorure de sodium. Le savon étant bien desséché par une longue exposition au bain-marie, on le broie, puis on le fait macérer pendant vingt-quatre heures dans le doublé de son poids d'alcool ; on le jette sur un filtre et on le lave avec une nouvelle quantité de ce liquide. Le produit qui reste sur le filtre renfermant toujours une petite quantité d'oléate, M. Chevreul conseille de le faire dissoudre dans 200 fois son poids d'alcool bouillant et d'abandonner la liqueur à un refroidissement gradué. Le margarate se dépose alors peu à peu sous la forme de paillettes nacrées qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation. En décomposant le margarate alcalin par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, l'acide margarique vient se rendre à la surface sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'eau, puis par des cristallisations dans l'alcool.

On peut suivre une autre méthode pour extraire l'acide margarique du savon formé par la graisse d'homme ou par l'huile d'olive. Celle-ci consiste à précipiter la dissolution du savon de potasse par un sel de plomb et à épuiser le précipité lavé et séché par l'éther qui dissout l'oléate, sans toucher au margarate ; en traitant ce résidu par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique bouillants, on obtient un dépôt de chlorure de plomb, tandis que l'acide margarique dissous dans l'alcool bouillant s'en sépare en partie par le refroidissement, en partie par l'évaporation.

§ 487. A l'état de pureté, l'acide margarique fond à 60 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles brillantes qui

s'enchevêtrent les unes dans les autres. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions rougissent faiblement la teinture de tournesol, décomposent les carbonates alcalins et abandonnent l'acide par l'évaporation sous forme d'aiguilles nacrées.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, l'acide margarique donne une grande quantité d'un corps entièrement neutre.

Traité par l'acide sulfurique concentré, l'acide margarique se dissout : la liqueur, suivant qu'elle est traitée par l'eau froide ou par l'eau chaude, laisse séparer deux nouveaux acides auxquels M. Fremy donne les noms d'*acide métamargarique* et d'*acide hydromargarique*.

Lorsqu'on distille l'acide margarique, une grande partie passe inaltérée, surtout lorsqu'on opère sur de petites quantités de matière. Si l'on en distille beaucoup, au contraire, il se dégage de l'acide carbonique en même temps qu'il se forme une substance neutre présentant l'aspect d'écailles d'un éclat nacré, à laquelle on donne le nom de *margarone*. Cette substance se forme en quantité beaucoup plus considérable lorsqu'on distille l'acide margarique en présence d'un excès de chaux.

La composition de l'acide margarique est représentée par la formule



$$C^{34}H^{34}O^{4}.$$

Acide stéarique. (Éq. = 184.)

§ 488. L'acide stéarique, dont on doit la découverte à M. Chevreul, s'obtient par la saponification de la partie concrète du suif au moyen des alcalis. Ce savon étant obtenu par la méthode ordinaire, on le fait dissoudre dans 6 à 8 parties d'eau chaude, puis on ajoute à la dissolution 40 à 50 parties d'eau froide, et l'on abandonne le liquide à lui-même à une température de 10 à 15 degrés. Il se sépare bientôt une substance nacrée formée d'un mélange de bistéarate et de bimargarate de potasse. On la recueille sur un filtre et on la lave. Ce précipité, séché convenablement, est dissous à la température de l'ébullition dans de l'alcool à $\frac{82}{100}$, qui laisse déposer en se refroidissant la majeure

partie du bistéarate. Celui-ci, purifié par plusieurs cristallisations, est enfin décomposé par l'acide chlorhydrique.

§ 489. A l'état de pureté, l'acide stéarique est incolore, inodore et insipide. Suivant M. Chevreul, il fond à 70 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles blanches et brillantes. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et mieux encore dans l'éther.

Soumis à la distillation en petites quantités, il ne s'altère pas sensiblement; en masse, il éprouve une altération profonde, laisse dégager de l'acide carbonique et donne des hydrogènes carbonés ainsi qu'une substance solide neutre, à laquelle on donne le nom de *stéarone*.

L'acide azotique concentré l'altère; à la température de l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient une série d'acides solides homologues de l'acide oxalique, ainsi qu'une série d'acides liquides homologues de l'acide formique.

L'acide phosphorique anhydre chauffé avec l'acide stéarique l'altère profondément; on obtient une matière gélatineuse insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, cristallisant fort mal, et fusible entre 55 et 60 degrés. Ce corps paraît ne différer de l'acide stéarique que par les éléments de l'eau.

Le mélange d'acides stéarique et margarique obtenu par la saponification des graisses solides est employé depuis un certain nombre d'années pour l'éclairage sous le nom de *bougie stéarique*. Nous dirons quelques mots du mode employé dans les arts pour la préparation de ces produits, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières grasses.

La composition de l'acide stéarique est représentée par la formule



$$C^{36}H^{36}O^{4}.$$

DEUXIÈME GROUPE.

(Acides de la forme $C^{2m}H^{2m-2}O^4$.)
(Dérivés des alcools $C^{2m}H^{2m}O^2$.)

§ 490. On connaît une série d'acides qui diffèrent des précédents au point de vue de la composition, en ce que chaque terme renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins que celui qui lui correspond dans la série formique. C'est ainsi qu'à l'acide propionique, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^6H^6O^4,$$

correspond le composé représenté par la formule



$$C^6H^4O^4.$$

Les acides de cette série sont peu nombreux; on n'en connaît dans l'état actuel que cinq ou six ; nous n'en décrirons que cinq, les propriétés des autres étant entièrement calquées sur celles des précédents.

Nous allons donner sous forme de tableau la composition de ces différents acides :

	$C^4H^2O^4$?
Acide acrylique......	$C^6H^4O^4$ = 4 vol. vap.
Acide crotonique.....	$C^8H^6O^4$?
Acide angélique......	$C^{10}H^8O^4$ = 4 vol. vap.
	$C^{12}H^{10}O^4$?
Acide damalurique...	$C^{14}H^{12}O^4$ = 4 vol. vap.
	$C^{16}H^{14}O^4$?
Acide campholique...	$C^{18}H^{16}O^4$ = 4 vol. vap.
....	....
	$C^{20}H^{18}O^4$?
Acide moringique....	$C^{30}H^{28}O^4$.
Acide oléique........	$C^{36}H^{34}O^4$.
Acide érucique......	$C^{44}H^{42}O^4$.

Ces acides, dont les caractères généraux sont moins bien con-

nus que ceux des acides du groupe formique, jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse et d'une température de 200 degrés, en acide acétique et en un autre acide homologue de ce dernier, renfermant une quantité de carbone complémentaire, de telle sorte qu'en représentant la composition générale de ces acides par la formule

$$C^{2m}H^{2m-2}O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

on a



$$C^{2m}H^{2m-2}O^4 + 2H + O^4 = C^4H^4O^4 + C^{2m-4}H^{2m-4}O^4.$$

On repasse de cette façon de ces acides à ceux du groupe précédent.

Acide acrylique. (Éq. = 72.)

§ 491. Ce composé se forme par l'oxydation de l'acroléine. La proportion d'acide formé dépend essentiellement de l'agent employé pour en opérer l'oxydation. Fait-on intervenir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'action est tellement énergique, qu'on n'obtient que de l'acide acétique. N'emploie-t-on que le peroxyde de manganèse seul ou le peroxyde de plomb, il ne se produit pas d'action sensible. L'agent qu'il est préférable d'employer pour déterminer l'oxydation de l'acroléine et sa conversion en acide acrylique est l'oxyde d'argent. A peine ces deux corps sont-ils en contact, qu'une action très-vive se manifeste; il se dégage beaucoup de chaleur en même temps que l'odeur irritante de l'acroléine disparaît; de l'argent se dépose à l'état métallique, tandis que l'eau retient en dissolution de l'acrylate d'argent. Une fois qu'on s'est procuré ce sel à l'état sec, on peut obtenir l'acide acrylique au maximum de concentration en l'introduisant dans un tube à travers lequel on dirige un courant d'acide sulfhydrique desséché. L'action est tellement énergique, que, loin de chauffer le mélange, il faut, au commencement de l'opération, refroidir le vase qui le contient et n'élever la température qu'à la fin pour terminer la distillation de l'acide acrylique. On achève de le purifier en lui faisant subir une nouvelle rectification.

§ 492. Ainsi préparé, l'acide acrylique est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur acide agréable qui rappelle celle du vinaigre. Refroidi jusqu'à zéro, il cristallise suivant M. Linnemann; les cristaux se maintiennent jusqu'à + 7 degrés. Sa saveur est franchement acide; l'eau le dissout en toute proportion, son point d'ébullition paraît intermédiaire entre celui de l'acide formique et celui de l'acide acétique. La distillation ne lui fait subir aucune altération. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus ne le décomposent pas même à chaud, mais l'acide azotique et tous les corps qui peuvent abandonner facilement de l'oxygène le dédoublent facilement en acides acétique et formique.

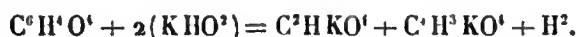
L'équation suivante rend parfaitement compte de cette transformation :



$$C^6H^4O^4 + H^2O^2 + 2O = C^2H^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Les alcalis hydratés, potasse et soude, produisent une action analogue.

En effet on a



$$C^6H^4O^4 + 2(KHO^2) = C^2HKO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

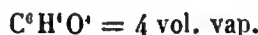
L'acide acrylique s'unit aux acides iodhydrique et bromhydrique et donne naissance à des composés qui présentent l'identité la plus parfaite avec les acides iodo et bromopropioniques. Inversement, en distillant un mélange de quantités équivalentes d'acide biiodopropionique et d'oxyde de plomb, on le convertit facilement en acide acrylique.

L'acide acrylique fixe directement, suivant MM. Tollens et Caspary, 2 molécules de brome et donne naissance à de l'acide dibromopropionique



$$C^6H^4Br^2O^4.$$

La composition de l'acide acrylique est représentée par la formule



$$C^6H^4O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide crotonique. (Éq. = 86.)

§ 493. Extrait pour la première fois de la graine de *croton tiglium* par Pelletier et Caventou. Cet acide fut obtenu postérieurement par MM. Vill et Korner, qui le préparèrent au moyen du cyanure d'allyle dérivé de l'acide myronique. M. Claus l'obtint ensuite en faisant agir la potasse sur le cyanure d'allyle artificiel. Enfin, dans ces dernières années, l'acide crotonique a été l'objet des recherches d'un certain nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons entre autres M. Korner et M. Kekulé.

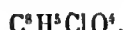
Nous avons vu qu'en faisant agir de petites quantités de chlorure de zinc sur l'aldéhyde vinique, celle-ci se convertissait en aldéhyde crotonique avec séparation d'une molécule d'eau. Cette dernière, traitée par l'oxyde d'argent, se comporte à la manière de l'acroléine et donne du crotonate d'argent, d'où l'on peut extraire ultérieurement l'acide crotonique.

§ 494. On connaît deux variétés d'acide crotonique qui présentent une composition identique.

Celui qu'on extrait de l'huile de croton tiglium est un liquide huileux qui se congèle vers — 5 à — 6°, et qui, à quelques degrés seulement au-dessus de zéro, répand des vapeurs âcres qui irritent le nez et les yeux.

Celui qu'on obtient par l'oxydation de l'aldéhyde crotonique est solide, fond à 73 degrés et se présente sous la forme de cristaux nettement définis.

On peut, suivant M. Sarnow, faire dériver du chloral crotonique un acide monochloré qui fond à 96 degrés et distille à 212 sans éprouver la moindre altération. Il retient son chlore avec une très-grande énergie. Sa composition est représentée par la formule



$$C^8H^5ClO^4.$$

On connaît un acide crotonique monobromé qu'on peut obtenir, suivant M. Cahours, en faisant agir la potasse sur un isomère de l'acide dibromobutyrique qui prend naissance dans l'action réciproque du brome et du citraconate de potasse. En effet,

on a



$$C^8H^6Br^2O^4 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^8H^5BrO^4.$$

On l'obtient pareillement, d'après M. Kekulé, par le dédoublement de l'acide citradibromopyrotartrique sous l'influence des alcalis.

L'acide isomère de l'acide dibromobutyrique éprouve sous l'influence des alcalis en excès une décomposition plus profonde, en vertu de laquelle il se produit, indépendamment du bromure de potassium, un dégagement d'acide carbonique dont la formation est accompagnée de celle d'une huile bromée représentée par la formule



$$C^6H^5Br.$$

L'acide monobromocrotonique fixe directement 2 molécules de brome, suivant M. Cahours, et donne le composé



$$C^8H^5Br^3O^4,$$

lequel se dédouble au contact de la potasse en acide dibromocrotonique



$$C^8H^5Br^3O^4 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^8H^4Br^2O^4;$$

ce dernier fixe à son tour 2 molécules de brome en donnant le composé



$$C^8H^4Br^4O^4,$$

qui, par un dédoublement semblable aux précédents, donne naissance, ainsi qu'on pouvait le prévoir, à de l'acide tribromocrotonique



$$C^8H^3Br^3O^4.$$

L'acide crotonique, appartenant à la catégorie des acides non saturés, peut, à la manière du gaz oléfiant, donner naissance à deux séries parallèles de composés. Il se dédouble sous l'influence de la potasse en 2 molécules d'acide acétique avec dégagement d'hydrogène.

De même qu'il échange 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de brome, l'acide crotonique peut échanger cet équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de méthyle ou d'éthyle, donnant ainsi naissance aux acides *éthylcrotonique* et *méthylcrotonique*.

La composition de l'acide crotonique est représentée par la formule



$$C^8H^6O^4.$$

Acide angélique. (Éq. = 100.)

§ 495. Cet acide se rencontre dans la racine de plusieurs espèces d'angélique; on l'obtient facilement par l'action réciproque de l'essence de camomille et de l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur. La première méthode ne donne qu'une faible quantité de produits; la seconde permet, au contraire, de l'obtenir en quantité considérable; nous ne décrirons que cette dernière.

L'essence de camomille romaine n'est pas, comme l'avait admis Gerhardt, un mélange d'aldéhyde angélique et d'une huile hydrocarbonée, mais bien, ainsi que l'a démontré récemment M. E. Demarçay, un mélange d'éthers angélobutylique et angélo-amylique, qu'accompagne une certaine quantité de valérianate de butyle et d'amyle.

L'action de la potasse sur cette essence, analogue à celle qu'exerce cette base sur les différents éthers composés, se borne donc à saponifier ces éthers, séparant ainsi l'acide angélique à l'état d'angélate alcalin, tandis que les alcools mis en liberté se séparent et peuvent être isolés l'un de l'autre au moyen d'une rectification ménagée.

Pour opérer cette saponification, on peut employer soit la potasse caustique en fusion, soit une dissolution alcoolique de cette base très-concentrée; c'est à cette dernière méthode que M. Demarçay donne la préférence.

Le mélange des sels de potasse restants, après qu'on a séparé les alcools au moyen d'une distillation ménagée, donne, par une addition d'acide sulfurique, une couche huileuse égale à la moitié du poids environ de l'essence employée. Cette couche se compose d'acides angélique et valérique, dont la séparation s'effectue le mieux possible par leur transformation en éthers.

L'éther angélique étant de nouveau saponifié par la potasse et le sel formé décomposé par l'acide sulfurique, on obtient l'acide

angélique, qu'on purifie en l'exprimant entre des doubles de papier buvard et le soumettant finalement à la distillation.

§ 496. L'acide angélique cristallise en longs prismes striés qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Son odeur aromatique est toute spéciale. Sa saveur est acide et piquante.

Il fond à 45 degrés et bout à 190 degrés.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles le dissolvent en quantité notable.

Le brome donne avec l'acide angélique un produit d'addition représenté par la formule



$$C^{10}H^{8}Br^{2}O^{4}.$$

Ce dernier perdant HBr se change en *acide angélique monobromé*



$$C^{10}H^{7}BrO^{4}.$$

Traité par une solution concentrée de potasse à l'ébullition, il perd HBr et $C^{2}O^{4}$ en donnant un produit neutre



$$C^{8}H^{7}Br.$$

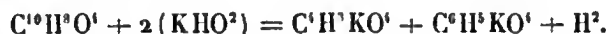
Sous l'influence d'agents oxydants, l'acide angélique se transforme en acides acétique et propionique. On peut réaliser cette transformation soit en faisant intervenir l'acide azotique, soit par l'action de l'hydrate de potasse.

Dans le premier cas, on a



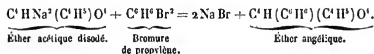
$$C^{10}H^{8}O^{4} + H^{2}O^{2} + 2O = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4};$$

dans le second on a



$$C^{10}H^{8}O^{4} + 2(KHO^{2}) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{6}H^{5}KO^{4} + H^{2}.$$

M. Frankland, se basant sur certaines considérations théoriques, pense qu'on pourrait réaliser la synthèse de l'acide angélique en faisant réagir le bromure de propylène sur l'éther acétique disodé. En effet on a



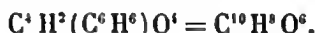
$$\underbrace{C^{4}HNa^{2}(C^{4}H^{5})O^{4}}_{\text{Éther acétique disodé.}} + \underbrace{C^{6}H^{6}Br^{2}}_{\text{Bromure de propylène.}} = 2NaBr + \underbrace{C^{4}H(C^{6}H^{6})(C^{4}H^{5})O^{4}}_{\text{Éther angélique.}}.$$

La saponification de cet éther par la potasse fournirait alors le sel



$$C^4HK(C^6H^6)O^4,$$

que l'addition d'un acide minéral décomposerait en mettant en liberté l'acide



$$C^4H^2(C^6H^6)O^4 = C^{10}H^8O^6.$$

La composition de l'acide angélique est représentée par la formule



$$C^{10}H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide oléique. (Éq. = 3525 ou 282.)

§ 497. Cet acide s'obtient par la saponification des huiles végétales non siccatives et des graisses animales : c'est l'un des produits accessoires de la fabrication des bougies stéariques. Pour obtenir l'acide oléique pur au moyen de l'acide brut fourni par les fabriques de bougies, on fait digérer ce dernier, pendant quelques heures, avec la moitié de son poids de massicot en poudre fine; il se forme alors un mélange d'oléate et de margarate de plomb. Si l'on agite ce mélange avec deux fois son volume d'éther, puis qu'on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, l'oléate de plomb se dissout seul, tandis que le margarate demeure indissous.

La dissolution éthérée de l'oléate de plomb étant traitée par de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide oléique se dissout dans l'éther à mesure qu'il se sépare, et vient se rendre à la surface du mélange. Cette dissolution, évaporée lentement, laisse déposer l'acide qu'on reprend par de la potasse, et l'on ajoute une dissolution saturée de sel marin pour séparer le savon sous forme de grumeaux. Ce dernier étant purifié par expression et redissous de nouveau, puis décomposé par l'acide tartrique, fournit de l'acide oléique pur qu'on prive de l'eau qu'il avait entraînée par une dessiccation au bain-marie.

§ 498. L'acide oléique pur est un liquide incolore et limpide, de consistance huileuse, dépourvu d'odeur et de saveur. Il est plus léger que l'eau; il ne rougit pas la teinture de tournesol. Il

se concrète vers 4 degrés, en formant une masse cristalline très-dure ; lorsqu'on refroidit fortement sa dissolution alcoolique saturée, celle-ci laisse déposer de fines aiguilles. La distillation l'altère en fournissant des gaz carburés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des acides caprylique et caprique, ainsi qu'une huile hydrocarbonée chargée d'acide sébacique.

Exposé au contact de l'air, l'acide oléique sous forme solide ne se modifie pas sensiblement; l'acide liquide, au contraire, s'altère d'une manière rapide, rancit et perd la propriété de se solidifier lorsqu'on l'expose au froid.

Lorsque l'acide oléique est pur, il fournit, à la distillation sèche, beaucoup d'acides sébacique, caprique et caprylique. Lorsqu'il a été modifié par exposition au contact de l'air, il ne donne plus que de très-faibles quantités de ces produits.

D'après M. Lefort, l'acide oléique, échangeant 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de chlore ou de brome, donnerait naissance aux deux dérivés



$$C^{36}H^{32}Cl^{2}O^{4} \quad \text{et} \quad C^{36}H^{32}Br^{2}O^{4}.$$

Le brome donne en outre, suivant M. Overbeck, un produit d'addition représenté par la formule



$$C^{36}H^{34}Br^{2}O^{4}.$$

Ce dernier se présente sous la forme d'un liquide huileux, jaunâtre, pesant, de consistance sirupeuse et décomposable au-dessus de 100 degrés.

L'eau ne le dissout pas, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Traité par une solution alcoolique de potasse, cet acide perd 1 équivalent d'acide bromhydrique et se change en acide oléique monobromé



$$C^{36}H^{33}BrO^{4},$$

lequel s'unit directement, à la manière des acides de ce groupe, à 2 molécules de brome, donnant ainsi naissance au composé



$$C^{36}H^{33}BrO^{4},\ Br^{2},$$

liquide visqueux que la potasse alcoolique dédoublerait probablement.

L'acide nitreux convertit l'acide oléique en un acide isomère, solide à la température ordinaire, auquel on donne le nom d'*acide élaïdique;* l'acide azotique concentré l'attaque vivement à l'aide de la chaleur, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et donne naissance à un grand nombre d'acides qui appartiennent à la série formique et à la série oxalique.

L'acide sulfurique concentré le dissout et donne naissance au composé désigné sous le nom d'*acide sulfo-oléique,* que l'eau transforme en de nouveaux produits; selon que cette décomposition se fait à froid ou à chaud, il se forme, suivant M. Fremy, deux acides distincts : il donne à celui qui prend naissance dans le premier cas le nom d'*acide méta-oléique;* il désigne le second sous le nom d'*acide hydroléique.*

L'hydrate de potasse, sous l'influence d'une température de 220 degrés, transforme l'acide oléique en un mélange d'acide acétique et d'acide palmitique, ainsi que l'explique l'équation suivante :



$$C^{36}H^{34}O^{4} + 2(KHO^{2}) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{32}H^{31}KO^{4} + H^{2}.$$

La composition de l'acide oléique est représentée par la formule



$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

ACIDE ÉLAÏDIQUE. (Éq. = 282.)

§ 499. Cet acide s'obtient en faisant réagir l'azotate d'oxydule de mercure ou la vapeur nitreuse sur l'acide oléique. On peut remplacer les vapeurs nitreuses par une petite quantité d'acide azotique fumant, saturé de ce produit. La conversion de l'acide oléique en acide élaïdique s'opère sans que la matière change de composition ni de poids : peut-être cette transformation est-elle le résultat de l'action de l'acide nitreux sur quelques traces de matière organique, d'une altération facile; on a constaté du moins dans cette transformation la production d'une petite quantité d'azotate d'ammoniaque, ainsi que celle d'un corps huileux et indifférent.

L'acide élaïdique fond vers 45 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et se sépare d'une

dissolution concentrée, sous la forme de belles lames nacrées qui ressemblent à l'acide benzoïque. L'éther le dissout moins bien que l'alcool. Lorsqu'on maintient pendant un certain temps l'acide élaïdique fondu au contact de l'air, il absorbe une forte proportion d'oxygène, rancit, et ne peut plus se solidifier par l'acide nitreux. Sous des influences oxydantes, et notamment sous l'influence de l'hydrate de potasse, il se convertit en un mélange d'acide acétique et palmitique avec dégagement d'hydrogène, de la même manière que l'acide oléique.

L'acide élaïdique fixe 2 molécules de brome à la manière de l'acide oléique et donne le composé



$$C^{36}H^{34}Br^{2}O^{4}.$$

La composition de l'acide élaïdique, de même que celle de l'acide oléique, est représentée par la formule



$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

§ 500. On rencontre dans l'huile de moutarde, ainsi que dans l'huile de colza, un acide liquide désigné sous le nom d'*acide brassoléique*, qui jouit de la propriété de se transformer en un acide solide isomérique sous l'influence des vapeurs nitreuses ; il en est de même de l'acide *doéglique*, acide gras liquide extrait de l'huile de dauphin. Peut-être les acides angélique et campholique sont-ils les homologues de l'acide élaïdique ; dans ce cas, il resterait à trouver les acides liquides isomères homologues de l'acide oléique.

TROISIÈME GROUPE.

(Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m-4}O^{4}$).

(Dérivés des alcools de la forme : $C^{2m}H^{2m-2}O^{2}$.)

Acides sorbique et parasorbique. (Éq. = 124.)

§ 501. Lorsqu'on soumet à la distillation les eaux mères des baies du sorbier employées à la préparation de l'acide malique, on obtient une huile volatile qui, d'après les recherches de M. Hofmann, est un acide bien défini qu'il désigne sous le nom d'*acide parasorbique*.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, transparent, très-limpide et dont l'odeur aromatique est fort pénétrante. Sa densité est de 1,068. Il bout à 225 degrés et passe à la distillation en grande partie sans décomposition bien manifeste· néanmoins une petite portion s'altère en donnant une masse brune résinoïde en même temps qu'il se dégage de l'acroléine. Il distille parfaitement intact avec la vapeur d'eau.

Sensiblement soluble dans l'eau, cet acide se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions sont fort acides.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{8}O^{4};$$

celle de ses combinaisons salines par



$$C^{12}H^{7}MO^{4}.$$

Maintenu pendant quelques heures avec de l'hydrate de potasse solide à la température de 100 degrés, l'acide parasorbique se change en un sel de potasse d'un acide magnifiquement cristallisé qui présente la plus grande ressemblance avec l'acide benzoïque. La même transformation se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide parasorbique avec l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide liquide se change dans ces circonstances en un acide solide par une simple transposition moléculaire. En effet, la composition du produit cristallisé que M. Hofmann désigne sous le nom d'*acide sorbique* est représentée par une formule identique à celle que nous avons fait connaître relativement à l'acide parasorbique.

Cet acide se dissout en faible proportion dans l'eau froide et en grande quantité dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité. Ses dissolutions l'abandonnent soit par un refroidissement lent, soit par évaporation spontanée, sous la forme de lames ou d'aiguilles d'un grand éclat. Fusible à 134°,5, il distille sans altération à une température un peu supérieure.

Son éther, qui présente la plus grande ressemblance avec ceux des acides précédents, est liquide; il bout à 195 degrés.

Le perchlorure de phosphore l'attaque avec violence et fournit le chlorure de sorbyle



$$C^{12}H^{7}ClO^{2}.$$

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se dédouble en acide carbonique qui se fixe sur la base et en un hydrocarbure



$$C^{10}H^{8}.$$

L'amalgame de sodium transforme facilement l'acide sorbique en un acide appartenant à la seconde famille, représenté par la formule



$$C^{12}H^{10}O^{4}.$$

Ce produit, désigné par MM. Barringer et Fittig sous le nom d'*acide hydrosorbique,* est isomère des acides éthylcrotonique et pyrotérébique. C'est un liquide incolore dont l'odeur rappelle la sueur. Il diffère de l'acide éthylcrotonique en ce qu'à 180 degrés la potasse ne lui fait éprouver aucune altération, tandis que, dans les mêmes circonstances, ce dernier se dédouble en acides acétique et butyrique. Sa densité est de 0,969 à 19 degrés. Il bout à 204°,5 et ne se solidifie pas à — 18°.

L'acide sorbique s'unit facilement au brome et donne deux produits distincts, l'un liquide qui est un dibromure, l'autre solide qui est un tétrabromure. Ce dernier, purifié par la com-

pression et plusieurs cristallisations dans l'alcool, forme de gros cristaux transparents



$$C^{12}H^{8}Br^{4}O^{4},$$

paraissant appartenir au système clinorhombique. Il fond entre 178 et 179 degrés et se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en aiguilles déliées.

Par sa composition, cet acide représente l'acide tétrabromocaproïque ou quelque isomère de ce dernier.

Par l'ensemble de ses propriétés, l'acide sorbique vient se placer, ainsi que nous le voyons, entre les acides du groupe acétique et ceux du groupe benzoïque dont nous allons tracer l'histoire.

Par sa composition, il occupe une position intermédiaire entre les acides caproïque et benzoïque qui appartiennent à ces deux séries.

La composition de l'acide sorbique est représentée par la formule



$$C^{12}H^{8}O^{4}.$$

QUATRIÈME GROUPE.

(Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m-8}O^4$.)

(Dérivés des alcools : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.)

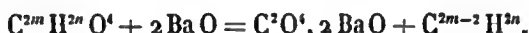
§ 502. A côté des acides précédents viennent s'en placer d'autres qui, présentant avec eux d'incontestables analogies, en diffèrent néanmoins dans leurs allures. Ces acides, auxquels M. Hofmann propose de donner le nom d'*acides aromatiques*, pour rappeler leur origine, et dont l'acide benzoïque peut être considéré comme le type, sont liés entre eux par des relations toutes semblables à celles qui unissent les acides du groupe formique, c'est-à-dire que chaque terme diffère du précédent par l'addition de C^2H^2 ; en un mot, ce sont des acides homologues.

Ces acides, contrairement à ceux du groupe formique, possèdent une grande tendance à échanger 1 ou 2 molécules d'hydrogène contre 1 ou 2 molécules de vapeur nitreuse. Sous l'influence de la baryte ou de la chaux, ils se changent au contraire, à la manière de ces derniers, en carbonate et en un carbure d'hydrogène correspondant ; cette réaction s'accomplit avec une netteté parfaite : il ne se forme pas, comme avec les acides précédents, une série de carbures d'hydrogène polymériques. En représentant ces acides par la formule générale



$$C^{2m}H^{2n}O^4,$$

on a toujours



$$C^{2m}H^{2n}O^4 + 2\,BaO = C^2O^4, 2\,BaO + C^{2m-2}H^{2n}.$$

Les sels alcalins anhydres formés par ces acides se transforment par la distillation en composés qui présentent l'analogie la plus parfaite avec l'acétone et ses homologues, en laissant du carbonate pour résidu.

Nous nous contenterons d'examiner avec détails le principal représentant de ce groupe, l'acide benzoïque.

Acide benzoïque. (Éq. = 122.)

§ 503. L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans un grand nombre de produits naturels, et notamment dans les baumes, particulièrement dans le baume de Tolu et dans le benjoin ; c'est de là qu'il tire son nom. Il se forme dans un grand nombre de réactions.

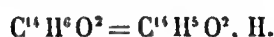
Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide hippurique qu'on rencontre dans les urines de tous les animaux herbivores, après avoir laissé ces urines se putréfier à l'air, ce qui amène leur décomposition, il se sublime de l'acide benzoïque.

Les matières animales, telles que la caséine et la gélatine, donnent une petite quantité d'acide benzoïque quand on les soumet à l'action oxydante de l'acide chromique ou d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

L'amygdaline, substance cristallisée qu'on rencontre dans les amandes amères, se transforme également en acide benzoïque sous l'influence de l'acide azotique.

Enfin l'essence d'amandes amères peut se transformer entièrement en acide benzoïque par simple exposition au contact de l'air.

En effet, l'essence d'amandes amères pure a pour formule



$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{14}H^{5}O^{2}, H.$$

On a pendant longtemps considéré cette essence comme l'hydrure d'un radical ternaire, auquel on donnait le nom de *benzoïle*. Bien que ce radical n'ait pu être isolé, on regarda néanmoins son existence comme très-probable, ce qui permit d'expliquer un grand nombre de faits. Néanmoins les résultats obtenus postérieurement ont forcé d'abandonner cette hypothèse.

Si l'on fait agir le chlore sur cet hydrure, on obtient le composé



$$C^{14}H^{5}O^{2}, Cl,$$

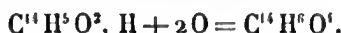
qui, traité par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide

benzoïque. En effet, on a



$$C^{14}H^5O^2, Cl + 2HO = ClH + C^{14}H^5O^3, HO.$$

Le contact de l'air opère pareillement la transformation de l'huile d'amandes amères en acide benzoïque



$$C^{14}H^5O^2, H + 2O = C^{14}H^6O^4.$$

La conversion de l'essence d'amandes amères en acide benzoïque s'effectuerait plus rapidement en la faisant agir sur de la potasse caustique à la température de 220 à 230 degrés.

L'acide benzoïque se prépare ordinairement en soumettant à une douce chaleur du benjoin concassé, et placé dans une terrine surmontée d'un long cône en carton percé d'un trou à son sommet. L'acide benzoïque se sublime et se condense sous forme d'aiguilles très-légères sur les parois du cône. On le purifie au moyen d'une seconde sublimation.

Ce procédé ne fournissant pas à beaucoup près tout l'acide benzoïque contenu dans le benjoin, on trouve plus avantageux de lui substituer le suivant, qui consiste à faire bouillir le benjoin réduit en poudre avec un lait de chaux.

On donne ainsi naissance à du benzoate de chaux soluble, tandis que la matière résineuse forme avec cette base une combinaison insoluble.

La liqueur filtrée bouillante, étant traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide par le refroidissement. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le dessèche, puis on le sublime. On l'obtient ainsi parfaitement pur.

On peut encore le préparer au moyen des urines des mammifères herbivores, évaporant celles-ci, précipitant l'acide hippurique au moyen de l'acide chlorhydrique, et chauffant l'acide hippurique impur avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas il présente toujours une légère odeur urineuse, qu'on fait disparaître en le sublimant avec un peu de benjoin.

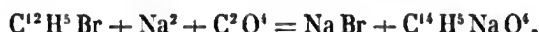
On peut opérer la synthèse de l'acide benzoïque à l'aide de la méthode suivante, que l'on doit à M. Kekulé.

Celle-ci consiste à introduire dans un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant, de la benzine monobromée délayée

dans de la benzine anhydre, puis du sodium découpé en petits fragments. On chauffe ce mélange au bain-marie pendant au moins vingt-quatre heures en y faisant passer un courant d'acide carbonique.

Au bout de ce temps, on traite la masse par l'eau qui dissout le benzoate de soude formé, tandis qu'il se sépare des produits oléagineux que l'on enlève.

On décompose le benzoate de soude par l'acide chlorhydrique, on recueille l'acide précipité sur un filtre, on le lave, on le sèche et finalement on le sublime. La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$C^{12}H^5Br + Na^2 + C^2O^4 = NaBr + C^{14}H^5NaO^4.$$

En soumettant au même traitement les divers homologues de la monobromobenzine, on peut se procurer les divers homologues de l'acide benzoïque.

§ 504. L'acide benzoïque cristallise en aiguilles hexagonales ou en lames flexibles blanches, diaphanes et nacrées. Pur, il est inodore; chauffé, il acquiert une odeur piquante. Sa saveur est chaude. Il rougit faiblement le tournesol. Il fond à 121 degrés, et bout à 249 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,27. L'eau en dissout $\frac{1}{25}$ de son poids à 100 degrés, et $\frac{1}{200}$ seulement à la température ordinaire.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les huiles grasses et volatiles le dissolvent également en forte proportion.

L'acide sulfurique concentré se combine avec l'acide benzoïque. Le chlore donne naissance à divers produits de substitution.

Lorsqu'on soumet l'acide benzoïque à l'action du chlore, on obtient un mélange d'acides mono, bi et trichlorés dont la séparation est impossible.

On peut se procurer l'*acide monochlorobenzoïque* parfaitement pur en décomposant par l'eau bouillante le chlorure de chlorobenzoïle; il se produit, en effet, par l'action réciproque de ces deux corps, de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque monochloré.

On peut également l'obtenir, mais non dans un aussi grand état de pureté, soit en décomposant l'acide hippurique monochloré par une dissolution d'acide chlorhydrique, soit en traitant l'acide benzoïque par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

Cet acide, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{5}ClO^{4},$$

se présente sous la forme de fines aiguilles solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il fond entre 152 et 153 degrés. L'acide nitrique fumant le dissout lentement, l'eau en précipite de l'acide nitrochlorobenzoïque



$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})ClO^{4},$$

lequel cristallise en grandes tables incolores.

Le perchlorure de phosphore le convertit à l'aide d'une douce chaleur en *chlorure de chlorobenzoïle*



$$C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}.$$

On obtient un acide *dichlorobenzoïque* en soumettant l'acide bichlorohippurique à une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique; dans ces circonstances, l'acide chloré se dédouble à la manière de l'acide normal en glycocolle qui s'unit à l'acide minéral et en acide dichlorobenzoïque qui se dépose par le refroidissement.

Cet acide est blanc, cristallisable, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à la température de 196°,5.

Suivant M. Peligot, les vapeurs de brome, en réagissant sur le benzoate d'argent, donnent naissance à du bromure d'argent et à de l'acide bromobenzoïque. On le purifie en reprenant le résidu par l'éther, évaporant, dissolvant dans la potasse caustique, décolorant par le noir animal et précipitant par un acide.

On peut encore l'obtenir soit en abandonnant à la lumière solaire un mélange de brome et d'acide benzoïque, soit en chauffant en vases clos, à la température de 120 à 125 degrés, le mélange de ces deux corps additionné d'un peu d'eau. On le

purifie, comme précédemment, en le transformant en sel de potasse qu'on décompose par un acide.

Il cristallise en belles écailles incolores qui fondent à 152 degrés et se sublime vers 250 degrés en laissant un résidu charbonneux.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

L'hydrate de potasse le convertit en acide salicylique sous l'influence de la chaleur.

L'iode ne réagit sur l'acide benzoïque dans aucune circonstance. Il paraît se former dans plusieurs circonstances et notamment soit dans l'action de l'acide iodique sur l'acide benzoïque, soit, d'après M. Griess, lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur l'acide diazoamidobenzoïque.

Il cristallise en paillettes peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. L'ammoniaque le transforme en acide amidobenzoïque. Chauffé modérément avec de l'acide nitrique concentré, il donne de l'acide *nitroiodobenzoïque*.

L'acide azotique concentré réagit sur l'acide benzoïque à l'aide d'une douce chaleur, et forme, suivant la durée du contact, deux acides nitrés représentés par les formules

Acide mononitrobenzoïque.. $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$,

et

Acide binitrobenzoïque.... $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.

L'acide benzoïque est employé quelquefois en médecine comme stimulant. Introduit dans l'économie, il se transforme en acide hippurique.

§ 505. Les benzoates alcalins sont employés dans l'analyse pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde.

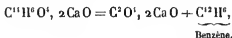
Dans les benzoates neutres, l'oxygène de l'acide est triple de celui de la base.

Il existe des benzoates acides et des benzoates basiques. Les benzoates solubles donnent, par l'addition d'un acide minéral, un précipité d'acide benzoïque.

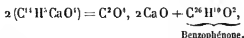
Soumis à l'action de la chaleur, tous les benzoates se décom-

posent en donnant des produits variables, suivant la nature de la base du sel.

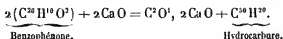
Si l'on distille du benzoate de baryte ou de chaux, par exemple, avec un excès de chaux, il reste du carbonate de chaux, et il distille une huile brune qui renferme tout à la fois de la *benzophénone*, du *benzène* et un isomère de la *naphtaline*, résultats faciles à expliquer. On a



$$C^{14}H^6O^4,\ 2CaO = C^2O^4,\ 2CaO + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène}},$$

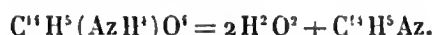


$$2(C^{14}H^5CaO^4) = C^2O^4,\ 2CaO + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzophénone}},$$



$$2\underbrace{(C^{26}H^{10}O^2)}_{\text{Benzophénone}} + 2CaO = C^2O^4,\ 2CaO + \underbrace{C^{50}H^{20}}_{\text{Hydrocarbure}}.$$

Le *benzoate d'ammoniaque* soumis à la distillation fournit de l'eau et un produit azoté liquide et volatil qu'on désigne sous le nom de *benzonitryle*. On a



$$C^{14}H^5(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^{14}H^5Az.$$

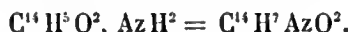
Ce dernier produit, qu'on peut considérer comme le *cyanure de phényle*, régénère, sous l'influence des alcalis et de l'eau, de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

Ce composé prend également naissance lorsqu'on chauffe du bromure de cyanogène avec du benzoate de potasse sec. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique. En effet on a



$$C^{14}H^5KO^4 + C^2AzBr = KBr + C^2O^4 + C^{14}H^5Az.$$

Le benzoate d'ammoniaque, en perdant seulement 2 équivalents d'eau, se change en une amide, la benzamide, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^5O^2,\ AzH^2 = C^{14}H^7AzO^2.$$

Ce composé peut s'obtenir avec facilité, soit en traitant le chlorure de benzoïle par le gaz ammoniac sec, soit en faisant agir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther benzoïque.

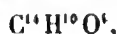
Sous l'influence des acides et des bases, cette substance peut s'unir à l'eau pour régénérer le benzoate d'ammoniaque.

Mis en présence de l'acide sulfhydrique, le benzonitryle fixe 2 équivalents de ce produit et se transforme en une substance cristallisable en fines aiguilles jaunes, qui ne diffère de la benzamide qu'en ce que ses 2 équivalents d'oxygène y sont remplacés par 2 équivalents de soufre. C'est la *benzamide sulfurée*.

En traitant une dissolution chaude d'acide benzoïque par de l'amalgame de sodium et faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers le mélange pour maintenir la liqueur acide, on obtient, indépendamment de l'alcool benzylique et d'un produit cristallin, un acide huileux désigné par M. Hermann, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom d'acide *benzoléique*.

C'est une huile volatile, fluide, acide, dont l'odeur désagréable rappelle celle de l'acide valérique.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^{10}O^{4},$$

ce qui en ferait l'homologue supérieur de l'acide parasorbique.

Acide nitrobenzoïque. (Éq. = 167.)

§ 506. Lorsqu'on traite l'acide benzoïque par un excès d'acide nitrique fumant, à la température de l'ébullition il se produit un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Si, lorsque ce dégagement vient à cesser, on laisse refroidir la liqueur, il se dépose graduellement des cristaux d'acide nitrobenzoïque, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

Cet acide s'obtient également par l'action prolongée de l'acide azotique du commerce sur plusieurs substances, et notamment sur l'acide cinnamique et l'essence de cannelle.

L'acide nitrobenzoïque se dissout aisément dans l'eau bouillante; si la quantité d'eau qu'on emploie pour le dissoudre est insuffisante, l'acide fond en une huile pesante et se dépose, par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux incolores. A la température ordinaire, l'eau ne le dissout qu'en très-faible proportion; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Les cristaux desséchés fondent à 127 degrés. Maintenus à cette température, ils se subliment sans altération. Leur vapeur excite fortement la toux.

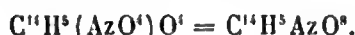
Lorsqu'on le distille, il s'en décompose toujours une certaine portion qui donne des produits empyreumatiques.

Les acides azotique et chlorhydrique bouillants le dissolvent sans l'altérer.

Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque l'acide nitrobenzoïque ; il se dépose du soufre, et l'on obtient un acide amidé, l'*acide benzamique*, sur lequel nous reviendrons dans un prochain Chapitre.

Lorsqu'on introduit dans l'économie de l'acide nitrobenzoïque, celui-ci se transforme en acide nitrohippurique, résultat analogue à celui que fournit l'acide benzoïque.

La composition de l'acide nitrobenzoïque est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{5}AzO^{8}.$$

Acide binitrobenzoïque. (Éq. = 212.)

§ 507. Pour obtenir cet acide, on chauffe un mélange à parties égales d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique au maximum de concentration, puis on y projette, par petits fragments, de l'acide benzoïque fondu. Quand la dissolution de l'acide benzoïque est complète, on chauffe doucement, jusqu'à ce que la liqueur acide se trouble fortement ; on laisse alors refroidir, puis on ajoute de l'eau : bientôt il se sépare des flocons jaunâtres qui deviennent blancs par le lavage. Lorsque les eaux de lavage cessent de présenter une réaction acide, on dessèche le produit en le comprimant entre des doubles de papier buvard, puis on le dissout dans l'alcool, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée.

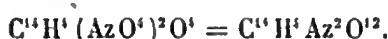
Ainsi préparé, l'acide binitrobenzoïque affecte la forme de prismes raccourcis, incolores et très-brillants. Il fond à une température peu élevée. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il se sublime tout entier en aiguilles déliées ; l'eau n'en dissout que des traces à froid, elle en dissout beaucoup plus à chaud. Par le

refroidissement, elle laisse déposer l'acide sous la forme d'aiguilles déliées. L'alcool et l'éther le dissolvent en plus fortes proportions, surtout à chaud.

L'acide azotique du commerce le dissout très-bien à chaud sans l'altérer; par le refroidissement, il le laisse déposer sous la forme de cristaux nets et brillants.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération à une douce chaleur; si l'on élève davantage la température, il en opère la décomposition. Les corps réducteurs le transforment en *acide diamidobenzoïque*.

La composition de l'acide binitrobenzoïque est représentée par la formule



$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}Az^{2}O^{12}.$$

Acides azobenzoïque et hydrazobenzoïque.

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur une dissolution concentrée de nitrobenzoate de soude, le mélange s'échauffe notablement et prend une coloration jaune. On n'observe aucun dégagement de gaz (hydrogène ou ammoniaque) pendant toute sa durée. Un acide versé dans la liqueur alcaline détermine la précipitation d'une matière gélatineuse, qui devient bientôt grenue, par suite plus facile à laver.

A l'état sec et pur, ce produit se présente sous la forme d'une masse amorphe jaune, qui ne perd rien de son poids, même lorsqu'on la chauffe à 170 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en faible proportion.

La combustion de cet acide conduit à la formule



$$C^{14}H^{5}AzO^{4},$$

ce corps dérivant fort simplement de l'acide nitrobenzoïque par la perte des 4 équivalents d'hydrogène qui entrent dans l'acide hypoazotique.

L'analyse de l'azobenzoate d'argent et des éthers éthylique et méthylique de cet acide conduit à doubler la formule précédente, et, par suite, à l'écrire



$$C^{28}H^{10}Az^{2}O^{8}.$$

Il se produit en outre, dans la réaction précédente, un autre acide qui ne diffère de l'acide azobenzoïque que par une molécule d'hydrogène en plus : de là le nom d'*acide hydrazobenzoïque* qui lui est assigné.

Si l'on compare la formation de ces deux produits à l'aide de l'acide nitrobenzoïque à celle de l'azobenzol et de l'hydrazobenzol au moyen de la nitrobenzine, on demeure frappé de l'analogie que présentent ces deux réactions. Elle devient bien plus frappante encore lorsqu'on songe que, tandis que, lorsque l'hydrazobenzol fixe un nouvel équivalent d'hydrogène, sa molécule se rompt pour donner naissance à 2 molécules d'aniline, l'acide hydrazobenzoïque, en fixant pareillement 1 équivalent d'hydrogène, éprouve de même un dédoublement de sa molécule avec formation d'acide amidobenzoïque.

Et, de même qu'il existe trois acides répondant aux formules


$$C^{14}H^{6}O^{4}$$

et


$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4},$$

de même il existe trois acides représentés par la formule


$$C^{14}H^{5}(AzH^{2})O^{4},$$

qu'on peut obtenir par l'action de l'hydrogène naissant sur les acides nitrobenzoïque, nitrodracylique et nitrosalylique.

Acide nitrodracylique. (Éq. = 167.)

§ 508. Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs jours le nitrotoluène avec de l'acide nitrique de concentration moyenne, puis qu'on distille à un feu doux, il reste dans la cornue un liquide fortement acide, qui renferme un isomère de l'acide nitrobenzoïque, auquel on a donné le nom d'*acide nitrodracylique*. Ce dernier dérive d'un isomère de l'acide benzoïque, l'acide dracylique, ainsi nommé parce qu'on l'a retiré pour la première fois du sang-dragon.

Au moyen de l'ammoniaque on l'extrait du résidu de l'action de

l'acide nitrique à l'état d'un sel soluble, qu'on décompose ultérieurement par un acide minéral. On l'obtient parfaitement pur après quelques précipitations successives et deux ou trois cristallisations dans l'alcool, la petite quantité d'acide benzoïque qui s'est formée simultanément restant dans les eaux mères.

L'acide nitrodracylique se dépose d'une dissolution alcoolique bouillante sous la forme d'écailles brillantes. Il fond à 240 degrés. Sa solubilité dans l'eau est moindre que celle de son isomère l'acide nitrobenzoïque. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide nitrodracylique se change en *acide amidodracylique*, composé qui présente une composition identique à celle de l'acide amidobenzoïque, mais avec des propriétés différentes. Enfin, de même que l'acide nitrobenzoïque se change, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en acide azobenzoïque, qui n'en diffère que par la perte de 4 équivalents d'oxygène qui entrent dans l'acide hypoazotique, l'acide nitrodracylique, dans les mêmes conditions, se change en un acide isomère, l'*acide azodracylique*.

La composition de l'acide nitrodracylique est représentée par la formule



$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4.$$

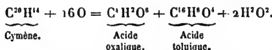
Acide toluique. (Éq. = 136.)

§ 509. Ce composé s'obtient par l'action des agents oxydants sur le cymène, huile hydrocarbonée qu'on rencontre dans l'essence de cumin.

Pour le préparer, on fait réagir de l'acide nitrique très-étendu sur cet hydrocarbure. Si l'acide était plus concentré, l'oxydation serait trop violente et la réaction difficile à conduire. On reconnaît que l'opération est terminée lorsqu'il ne nage plus d'huile à la surface de l'eau du récipient, mais bien des cristaux blancs très-légers. Si l'on arrête la distillation à ce moment, on voit la cornue se remplir de cristaux par le refroidissement. Plus l'acide azotique est étendu, plus la réaction est lente, mais aussi plus le produit obtenu est pur.

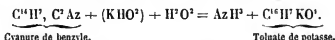
Si l'on faisait usage d'un acide azotique plus concentré, on obtiendrait une grande quantité d'un acide nitrogéné.

Sa génération au moyen du cymène peut s'expliquer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + 16O = \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide toluique.}} + 2H^{2}O^{2}.$$

On peut l'obtenir pareillement en faisant bouillir avec de la potasse hydratée le cyanure de benzyle. En effet, on a

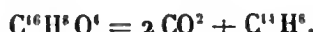


$$\underbrace{C^{14}H^{7}, C^{2}Az}_{\text{Cyanure de benzyle.}} + (KHO^{2}) + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + \underbrace{C^{16}H^{7}KO^{4}}_{\text{Toluate de potasse.}}.$$

§ 510. L'acide toluique se présente sous la forme de fines aiguilles lorsqu'il se sépare, par le refroidissement, d'une dissolution aqueuse bouillante. Il se dissout presque en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles; lorsqu'il est pur, il est entièrement dépourvu de saveur et d'odeur; impur, il possède une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide azotique concentré le convertit en *acide nitrotoluique*. Distillé avec de la chaux ou de la baryte, il se transforme en acide carbonique et en toluène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



$$C^{16}H^{8}O^{4} = 2\,CO^{2} + C^{14}H^{8}.$$

La composition de l'acide toluique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

§ 511. Lorsqu'on fait bouillir l'acide vulpique avec une solution saturée à chaud d'hydrate de baryte, il se dédouble en acide oxalique qui forme avec la base un précipité blanc, en une liqueur spiritueuse qui n'est autre que de l'esprit-de-bois, et en un acide qui forme avec la baryte un sel soluble.

Cet acide, qu'on peut séparer du sel par une addition d'acide chlorhydrique, est un isomère de l'acide toluique. Nous le dési-

gnerons, avec MM. Strecker et Mœller, sous le nom d'*acide alphatoluique*.

A l'état de pureté, ce produit se présente sous la forme de lamelles incolores, très-minces, irisées, qui ne sont autres que des rhombes aigus. Il présente beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque. Il fond à 76°,5, et bientôt après exhale des vapeurs irritantes. Il distille sans altération à 265°,5. Sa densité est de 1,3 à la température ordinaire. Il éprouve en fondant une dilatation considérable.

La densité de l'acide fondu est de 1,078 à 83 degrés et de 1,033 seulement à 135 degrés.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien.

Les alcalis libres et carbonatés le dissolvent facilement et forment des sels très-solubles qui cristallisent avec difficulté.

MM. Strecker et Mœller pensent, en raison des grandes analogies de propriétés qu'ils présentent avec l'acide benzoïque, que c'est son véritable homologue et non celui qu'on obtient par l'oxydation du cymène.

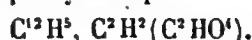
Les réactifs oxydants ne lui font subir aucune altération. Un mélange d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potasse donne de l'huile d'amandes amères.

§ 512. MM. Glaser et Radziszewski ont obtenu postérieurement cette variété d'acide toluique qu'ils désignent sous le nom d'*acide phénylacétique*, en transformant l'acide formobenzoïlique (phénylglycolique) d'abord en acide phénylbromacétique par l'action de l'acide bromhydrique et remplaçant ultérieurement la molécule de brome par de l'hydrogène à l'état naissant.

M. Crum Brown s'est procuré de son côté l'acide phénylacétique, plus directement en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'acide formobenzoïlique.

L'acide phénylacétique donne naissance à des dérivés chlorés, bromés, nitrés, amidés, etc.

Ces dérivés présentent des isoméries fort intéressantes suivant que la substitution s'est opérée dans le groupe $C^{12}H^5$ ou dans C^2H^2 de l'acide phénylacétique



$$C^{12}H^5,\ C^2H^2(C^2HO^4).$$

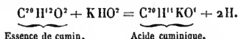
Les premiers s'obtiennent par l'action du chlore ou du brome à froid, les seconds par l'action de ces corps à chaud ou par l'action des hydracides correspondants sur l'acide formobenzoïlique. On a de la sorte les composés



$C^{12}H^4Cl, C^2H^2(C^2HO^4)$, *Acide parachlorophénylacétique,*
$C^{12}H^5, C^2HCl(C^2HO^4)$, *Acide phénylchloracétique.*

Acide cuminique. (Éq. = 164.)

§ 513. Cet acide s'obtient par l'action de la potasse sur le principe oxygéné de l'essence de cumin. En effet, on a



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Essence de cumin.}} + KHO^2 = \underbrace{C^{20}H^{11}KO^4}_{\text{Acide cuminique.}} + 2H.$$

Cet acide cristallise en belles lames incolores, dont l'odeur rappelle celle des punaises.

Il fond à 92 degrés et bout vers 260 degrés. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il se sublime en belles aiguilles blanches.

Sa vapeur est acide et suffocante.

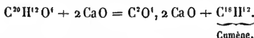
L'eau froide le dissout à peine, l'eau bouillante le dissout plus facilement, et l'abandonne en cristaux par le refroidissement. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, sans se colorer lorsqu'il est pur.

L'acide azotique fumant le convertit en acide nitrocuminique.

Les agents réducteurs transforment ce dernier en *acide amidocuminique.*

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de cumyle.

En présence d'un excès de base, il éprouve une décomposition toute semblable à celle des acides benzoïque et toluique. On a



$$C^{20}H^{12}O^4 + 2CaO = C^2O^4, 2CaO + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$

Les propriétés de l'acide cuminique présentant les analogies

les plus complètes avec celles de ses homologues inférieurs, nous n'insisterons pas davantage sur cette étude.

§ 514. De même qu'en remplaçant dans la molécule d'acide formique une molécule d'hydrogène par la série des radicaux



$$C^2H^3,\ C^4H^5,\ C^6H^7,\ C^8H^9, \ldots$$

on peut réaliser la formation de ses divers homologues supérieurs dont l'ensemble constitue la série grasse, ainsi nommée parce qu'elle renferme au nombre de ses termes les acides palmitique, margarique, stéarique, de même on comprend qu'en remplaçant dans ce même acide formique la molécule d'hydrogène précédente par les radicaux $C^{12}H^5$, $C^{14}H^7$, $C^{16}H^9, \ldots$, on devra donner naissance aux différents acides qui composent la série aromatique, ainsi nommée parce que ses différents termes dérivent de baumes ou d'huiles essentielles, doués d'une odeur plus ou moins forte.

Au nombre des méthodes dont on pourrait faire usage pour réaliser ce résultat, on pourrait en employer une analogue à celle que M. Frankland a décrite pour transformer l'acide acétique en acide butyrique et que nous avons fait connaître.

Celle-ci consisterait à faire agir sur l'éther formique monosodé le chlorure ou le bromure d'un radical aromatique. En effet, on aurait



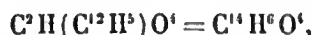
$$C^2Na(C^4H^5)O^4 + C^{12}H^5Br = NaBr + C^2(C^{12}H^5)(C^4H^5)O^4.$$

La saponification de cet éther par la potasse devrait fournir le sel



$$C^2(C^{12}H^5)KO^4,$$

lequel, décomposé par un acide minéral, fournirait à son tour l'acide



$$C^2H(C^{12}H^5)O^4 = C^{14}H^6O^4,$$

qui ne serait autre que l'acide benzoïque.

CINQUIÈME GROUPE.

(Acides de la forme $C^{2m}H^{2m-10}O^4$.)

(Dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-8}O^4$.)

Acide cinnamique. (Éq. = 148.)

§ 515. Signalé par MM. Dumas et Peligot dans l'essence de cannelle, cet acide, qui présente, à l'égard de cette dernière, des relations semblables à celles que nous avons signalées entre l'acide benzoïque et l'essence d'amandes amères, peut s'en dériver en faisant agir sur elle de l'hydrate de potasse convenablement chauffé. De l'hydrogène se dégage, et l'on obtient pour résidu du cinnamate alcalin, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{18}H^8O^2 + KHO^2 = H^2 + C^{18}H^7KO^4.$$

En décomposant le cinnamate alcalin par un acide minéral, on met en liberté l'acide cinnamique qu'on peut obtenir en cristaux volumineux, en le débarrassant du chlorure de potassium formé par des lavages, le dissolvant dans l'alcool et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

Aujourd'hui cet acide s'extrait exclusivement de certains baumes, tels que le styrax et les baumes de Tolu et du Pérou, dans lesquels M. Fremy en a pour la première fois signalé l'existence.

Pour l'extraire du styrax liquide, on distille préalablement ce baume avec cinq ou six fois son poids d'eau, dans le but d'en séparer le styrol que la vapeur aqueuse entraîne presque entièrement.

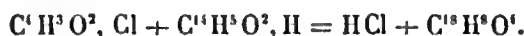
On épuise ensuite le résidu par une dissolution étendue de carbonate de soude, qui dissout l'acide cinnamique sans toucher à la résine. Les liqueurs étant concentrées, puis traitées par l'acide chlorhydrique, il se sépare une matière huileuse, de couleur brunâtre, qui se concrète au bout de quelque temps, en même temps que le liquide se remplit de paillettes cristallines.

On jette le tout sur un filtre, on dessèche, puis on distille. Lo produit de cette distillation est comprimé tout d'abord entro des doubles de papier buvard, pour le débarrasser d'une huile empyreumatique qui le souille; on le fait ensuite cristalliser dans l'eau bouillante.

On pourrait l'extraire par un procédé semblable du baume de Tolu.

Le baume du Pérou peut également fournir de l'acide cinnamique. Pour l'en extraire, on l'épuise par de l'eau do chaux bouillante. La dissolution filtrée fournit des cristaux de cinnamate de chaux, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi de l'acide cinnamique à peu près pur. Une cristallisation dans l'eau bouillante l'abandonne dans un état de pureté parfaite.

On peut réaliser la synthèse de l'acide cinnamique à l'aide d'une méthode due à M. Bertagnini, qui consiste à chauffer pendant plusieurs heures entre 120 et 140 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde benzoïque. De l'action réciproque de ces deux corps naissent de l'acide chlorhydrique, qui se dégage lorsqu'on ouvre les tubes, et de l'acide cinnamique, qui reste comme résidu. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



$$C^4H^3O^2, Cl + C^{14}H^5O^2, H = HCl + C^{18}H^8O^4.$$

En remplaçant le chlorure d'acétyle par les chlorures des radicaux des différents acides de la série grasse, on obtiendrait une série d'homologues de l'acido cinnamique.

L'acide cinnamique se sépare de ses dissolutions tantôt sous la forme de prismes volumineux, tantôt sous la forme de belles lames.

Il fond entre 135 et 137 degrés, et bout à 293 degrés. Chauffé brusquement, il distille sans altération. Chauffé lentement, il éprouve une décomposition partielle.

Peu soluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante, il se dissout facilement dans l'alcool.

L'acide cinnamique peut fixer directement 2 équivalents d'hydrogène ou de brome, et donner naissance à des composés qui

sont des homologues de l'acide benzoïque normal, et de l'acide benzoïque dibromé, ou tout au moins des isomères de ces derniers.

L'acide cinnamique dibromé, traité par la potasse alcoolique, donne naissance à deux acides bromocinnamiques isomères, dont la composition est représentée par la formule



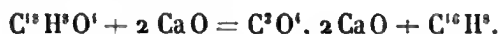
$$C^{18}H^{7}BrO^{4}.$$

§ 516. L'acide cinnamique présente, à l'égard des acides du groupe aromatique, des rapports analogues à ceux que l'on observe entre les acides du groupe acrylique et ceux du groupe acétique. Et, en effet, de même que les acides angélique et oléique se transforment en acide acétique et en acides propionique ou éthalique, de même aussi l'acide cinnamique se dédouble en acides acétique et benzoïque; c'est ce qu'exprime l'équation



$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2\,(KHO^{2}) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{5}KO^{4} + 2H.$$

Distillé sur de la chaux ou de la baryte anhydre, l'acide cinnamique se scinde en acide carbonique, qui s'unit à la base, et en *cinnamène* qui se dégage,



$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2\,CaO = C^{2}O^{4},\ 2\,CaO + C^{16}H^{8}.$$

Une solution aqueuse d'acide cinnamique chauffée avec du chlorure de chaux, ou bien encore traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, fournit une huile pesante qui paraît être, d'après M. Stenhouse, un hydrocarbure chloré. La formation de cette huile chlorée, qui donne de l'acide nitrobenzoïque lorsqu'on la traite par l'acide nitrique bouillant, permet de distinguer l'acide cinnamique de beaucoup d'autres acides organiques analogues.

L'acide azotique fumant convertit l'acide cinnamique en acide nitrocinnamique, à la condition de refroidir le mélange. Si l'on néglige cette précaution, celui-ci s'échauffe, des vapeurs nitreuses se dégagent, et l'on obtient, suivant que l'action est plus ou moins prolongée, de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque ou de l'acide nitrobenzoïque.

L'acide sulfurique fumant convertit l'acide cinnamique en acide *sulfocinnamique*.

Distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, il se transforme en aldéhyde benzoïque.

Le perchlorure de phosphore le convertit en *chlorure de cinnamyle*.

Il forme des sels et des éthers parfaitement définis.

La composition de l'acide cinnamique est représentée par la formule



$$C^{18}H^{8}O^{4}.$$

CHAPITRE VIII.

RADICAUX DES ACIDES MONOBASIQUES.

Considérations sur les radicaux des acides monobasiques. — Étude sommaire d'un radical de la série grasse, le dibutyryle, et d'un radical de la série aromatique, le dibenzoïle. — Anhydrides des acides monobasiques; mode général de production. — Anhydride acétique et anhydride benzoïque. — Peroxydes des radicaux des acides monobasiques; mode de production. — Les relations qu'on observe entre les peroxydes et les anhydrides sont les mêmes que celles que présente le bioxyde d'hydrogène à l'égard de l'eau.

---

§ 517. De même qu'on peut admettre l'existence de radicaux hydrocarbonés



$$C^2H^3,\ C^4H^5,\ C^6H^7,\ C^8H^9,\ldots,$$

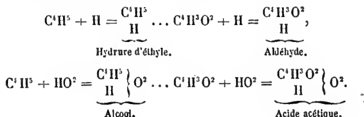
qui, en s'assimilant 1 molécule d'hydrogène ou le résidu HO^2, donnent naissance aux hydrocarbures saturés et aux alcools qui leur correspondent, de même on peut concevoir l'existence de radicaux ternaires



$$C^4H^3O^2,\ C^8H^7O^2,\ \ldots,\ C^{14}H^5O^2,\ C^{16}H^7O^2,\ \ldots,$$

qui, en s'assimilant pareillement soit H, soit HO^2, donneraient naissance aux aldéhydes ou aux acides acétique, butyrique, benzoïque, etc.

Ces réactions entièrement parallèles peuvent s'exprimer à l'aide des formules

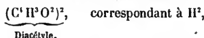


$$C^4H^5 + H = \underbrace{\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} \ \ldots\ C^4H^3O^2 + H = \underbrace{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ H\end{matrix}}_{\text{Aldéhyde.}},$$

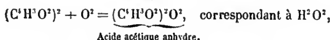
$$C^4H^5 + HO^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}} \ \ldots\ C^4H^3O^2 + HO^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Or, de même que, lorsqu'on essaye d'isoler les radicaux alcooliques, ils se doublent au moment où ils sortent de la combinaison dans laquelle ils étaient engagés, de même aussi les radicaux d'acides éprouvent une semblable duplication.

L'acétyle le plus simple de ces radicaux ternaires n'a pu même jusqu'à présent être obtenu à l'état bicondensé, c'est-à-dire de *diacétyle*. Au moment où il sort de la combinaison de laquelle on essaye de le dégager, il se disloque, il se brise et ne fournit que des produits de décomposition. On ne le connaît jusqu'à présent qu'uni à l'hydrogène dans l'aldéhyde, au chlore et au brome dans les chlorure et bromure d'acétyle, etc. Ces radicaux bicondensés, en s'assimilant 2 molécules d'oxygène, donnent naissance aux anhydrides (acides anhydres); en s'assimilant 4 molécules d'oxygène, ils engendrent des peroxydes doués d'une très-grande instabilité, se décomposant le plus souvent avec explosion sous l'influence de la chaleur. En effet, on a



$\underbrace{(C^4H^3O^2)^2}_{\text{Diacétyle.}}$, correspondant à H^2,



$(C^4H^3O^2)^2 + O^2 = \underbrace{(C^4H^3O^2)^2O^2}_{\text{Acide acétique anhydre.}}$, correspondant à H^2O^2,



$C^4H^3O^2 + O^4 = \underbrace{(C^4H^3O^2)^2O^4}_{\text{Peroxyde d'acétyle.}}$, correspondant à H^2O^4,

composés qui présentent à l'égard l'un de l'autre des relations semblables à celles que l'on observe entre l'hydrogène, l'eau et le peroxyde d'hydrogène.

Nous n'examinerons ici que deux de ces radicaux, le *dibutyryle* et le *dibenzoïle*.

DIBUTYRYLE. (Éq. = 142.)

§ 318. Ce composé s'obtient en faisant agir l'amalgame de sodium sur le chlorure de butyryle. On chauffe légèrement le mélange de ces deux corps, et bientôt il se sépare une matière visqueuse. L'excès de chlorure de butyryle étant enlevé par la chaleur, on ajoute à la masse une solution de carbonate de soude qui dé-

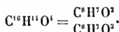
termine aussitôt la séparation d'une huile qui vient nager à la surface.

Séchée, puis soumise à des distillations fractionnées, elle donne finalement un liquide d'une odeur aromatique, à peine soluble dans l'eau, qui bout vers 250 degrés.

Chauffé avec de la potasse, le dibutyryle donne du butyrate de potasse et une huile qui, présentant la composition de la butyrone, en diffère par son point d'ébullition qui est plus élevé et par son inaptitude à s'unir au bisulfite.

L'acide chromique, ou, ce qui revient au même, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse le transforme en acide butyrique; il se sépare en même temps une substance résineuse.

La composition du dibutyryle est représentée par la formule



$$C^{16}H^{14}O^{4} = \frac{C^{8}H^{7}O^{2}}{C^{8}H^{7}O^{2}}.$$

DIBENZOÏLE. (Éq. = 210.)

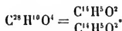
§ 519. Ce composé s'obtient, à la manière du dibutyryle, en faisant agir l'amalgame de sodium sur du chlorure de benzoïle délayé dans de l'éther anhydre. La réaction, très-lente à froid, s'achève dans l'espace de vingt-quatre heures, en maintenant le mélange au bain-marie. La solution éthérée est lavée à l'eau, après filtration, pour décomposer le chlorure de benzoïle inaltéré. La liqueur étant abandonnée au repos se sépare en deux couches. La supérieure est une dissolution de dibenzoïle dans l'éther dont on peut le retirer par l'évaporation. Une nouvelle cristallisation dans ce liquide le fournit dans un état de pureté parfaite.

Ainsi préparé, le dibenzoïle se présente sous la forme de prismes incolores et brillants qui fondent à 146 degrés et se subliment sans altération. Insoluble dans l'eau, il se dissout en faible proportion dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse alcoolique le dédouble en benzoate et en alcool benzylique.

Le dibenzoïle, isomère du benzyle, est représenté par la for-

mule



$$C^{28}H^{10}O^{4} = \frac{C^{14}H^{5}O^{2}}{C^{14}H^{5}O^{2}}.$$

§ 520. A ces radicaux bicondensés, dont le nombre est égal à celui des acides monobasiques, viennent se rattacher, ainsi que nous l'avons dit plus haut, les acides anhydres et des peroxydes qui par leur instabilité se rapprochent du peroxyde d'hydrogène; nous allons examiner successivement ces deux groupes de composés.

Anhydrides des acides monobasiques.

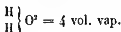
En considérant les acides normaux que nous avons étudiés dans le Chapitre VII comme des composés d'*anhydrides* (acides anhydres) et d'eau, la première idée qui se présente à l'esprit pour en isoler ces anhydrides est de faire agir sur ces acides des substances douées d'une affinité des plus énergiques pour l'eau.

Il semblait dès lors que l'emploi de l'acide phosphorique anhydre en proportion convenable devait amener la solution de la question. Il n'en est rien, néanmoins, et, dans ces conditions, la substance organique se charbonne sans que la moindre trace d'anhydride soit mis en liberté. On avait donc désespéré de pouvoir obtenir ces anhydrides, et l'on avait été conduit à penser que peut-être les acides monobasiques étaient incapables de fournir des composés de cette nature, lorsque M. Gerhardt, dans un travail des plus remarquables, est venu mettre leur existence en évidence de la manière la plus nette, en se fondant sur des considérations et à l'aide de réactions que nous allons faire connaître.

Les acides anhydres peuvent s'obtenir à l'aide d'une méthode simple et générale qui consiste à faire réagir le chlorure du radical de l'acide sur un sel de ce même acide parfaitement desséché. Nous allons, à cet égard, entrer dans quelques détails.

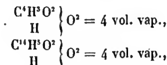
Supposons que tous les acides volatils monobasiques dérivent

de l'eau considérée sous le même volume,

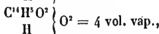


$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

En remplaçant 1 des 2 équivalents d'hydrogène de cette eau par 1 équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous obtiendrons les composés



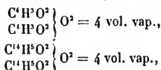
$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$



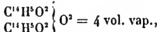
$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui ne sont autres que l'acide acétique et l'acide benzoïque au maximum de concentration, dont nous avons décrit précédemment les propriétés.

Si nous remplaçons dans la molécule de chacun des acides précédents le deuxième équivalent d'hydrogène par un nouvel équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous aurons



$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$



$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui devront représenter, l'un l'acide acétique, l'autre l'acide benzoïque anhydres, les formules de ces acides devant correspondre, comme l'eau d'où ils dérivent, à 4 volumes de vapeur.

Si telle est réellement la constitution de ces composés, il est évident qu'on devra leur donner naissance en faisant réagir du chlorure d'acétyle sur de l'acétate de potasse anhydre et du chlorure de benzoïle sur le benzoate anhydre de la même base ; en effet, dans ces deux cas on obtient les résultats suivants :

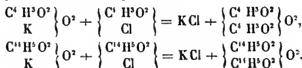


$$C^4H^3KO^4 + C^4H^3ClO^2 = KCl + C^8H^6O^6,$$

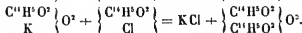


$$C^{14}H^5KO^4 + C^{14}H^5ClO^2 = KCl + C^{28}H^{10}O^6,$$

qu'on peut formuler ainsi qu'il suit :



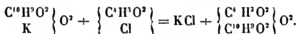
$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2,$$



$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Or ces composés représentent bien les acides acétique et benzoïque anhydres, et de plus les formules précédentes correspondent bien à 4 volumes de vapeur.

A l'aide de cette méthode fort simple et fort ingénieuse, M. Gerhardt a pu non-seulement isoler un grand nombre d'acides anhydres, mais encore produire des acides doubles résultant de la combinaison de deux acides anhydres entre eux, résultat analogue à celui que présentent les éthers mixtes. C'est ainsi qu'en faisant agir du chlorure d'acétyle sur du valérate de potasse sec on obtient un *acide acétovalérique* qui ne diffère de l'acide acétique anhydre qu'en ce que 1 équivalent d'acétyle s'y trouve remplacé par 1 équivalent de valéryle. La formation de ce produit peut s'exprimer facilement à l'aide de l'équation suivante :

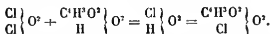


$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^9O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{10}H^9O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

On voit par là qu'il existe entre un anhydride et l'acide hydraté qui lui correspond les mêmes relations qu'entre l'éther et l'alcool, et qu'on peut faire dériver de l'eau le même acide sous forme d'hydrate ou sous celle d'anhydride, suivant qu'on remplace une seule molécule d'hydrogène ou toutes les deux par le radical de l'acide.

M. Schutzenberger a fait connaître un groupe intéressant d'anhydrides mixtes qui prennent naissance dans l'action réciproque de l'anhydride hypochloreux et des acides du groupe acétique.

Dans le cas particulier de l'acide acétique, on a



$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2.$$

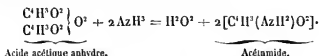
L'hydrogène basique de l'acide acétique se trouvant remplacé par 1 molécule de chlore, M. Schutzenberger avait cru devoir le désigner sous le nom d'*acétate de chlore :* il est plus simple de le considérer comme un acide mixte dans lequel Cl tiendrait la place d'un équivalent d'acétyle.

Ce composé, qui présente exactement la composition de l'acide monochloracétique, en diffère essentiellement par la consti-

tution, la molécule de chlore remplaçant dans ces deux composés une molécule d'hydrogène douée de fonctions bien distinctes.

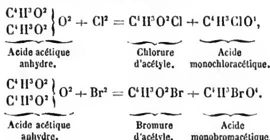
§ 521. Les anhydrides monoatomiques, généralement peu solubles dans l'eau, s'en assimilent peu à peu les éléments pour se transformer en acides normaux.

Sous l'influence de l'ammoniaque, ils se changent en amides, ainsi que l'explique l'équation suivante, en prenant comme cas particulier l'acide acétique. En effet, on a



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,AzH^3 = H^2O^2 + 2[C^4H^3(AzH^2)O^2].$$

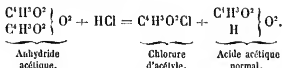
Le chlore et le brome, suivant M. Gal, les dédoublent en chlorure ou bromure du radical de l'acide et en acide monochloré ou monobromé, ainsi que l'expriment les équations



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + Cl^2 = C^4H^3O^2Cl + C^4H^3ClO^4,$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + Br^2 = C^4H^3O^2Br + C^4H^3BrO^4.$$

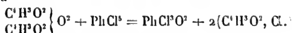
L'acide chlorhydrique en agissant sur les anhydrides les dédouble pareillement, d'après M. Gal, en chlorure du radical et régénération de l'acide normal.



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + HCl = C^4H^3O^2Cl + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'action du perchlorure de phosphore sur les anhydrides est des plus simples. Ce corps échange 2 équivalents de chlore contre les 2 équivalents d'oxygène qui réunissent les deux groupements monoatomiques en passant à l'état de chloroxyde de phosphore en même temps qu'il se forme un chlorure du radical. C'est ainsi

qu'on a



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2(C^4H^3O^2, Cl.)$$

Anhydride acétique. (Éq. = 102.)

§ 522. Ce composé, dont je vous ai déjà parlé §§ 464 et 465, peut se préparer encore très-facilement au moyen du terchlorure de phosphore. A cet effet, on fait arriver ce composé goutte à goutte sur de l'acétate de potasse fondu. La réaction commence à froid, on la termine en chauffant légèrement. Il distille d'abord du chlorure d'acétyle, puis bientôt après, en chauffant, il se dégage de l'anhydride acétique, qu'on purifie par une rectification sur de l'acétate de potasse anhydre.

D'après M. Heintz, le chlorure de soufre, en réagissant sur l'acétate de potasse, fournirait également de l'anhydride acétique; il se formerait en même temps du chlorure de potassium et du sulfate de potasse accompagnés d'un dépôt de soufre.

Je ne reviendrai pas sur les propriétés physiques de l'anhydride acétique que je vous ai fait connaître avec quelques détails à l'époque où je vous ai tracé l'histoire de l'acide acétique normal. Afin de compléter son étude, je vous décrirai sommairement ses réactions principales.

§ 523. L'anhydride acétique et l'aldéhyde s'unissent lorsqu'on les chauffe en tubes scellés à la température de 180 degrés. La combinaison ainsi formée est isomère du glycol diacétique. On obtient des composés semblables avec les aldéhydes valérique et benzoïque.

Le chlore et le brome le transforment, d'après M. Gal, ainsi que nous l'avons vu précédemment, en chlorure et bromure d'acétyle, avec formation d'acides monochloracétique et monobromacétique. Le gaz chlorhydrique, suivant le même chimiste, dédouble l'anhydride acétique en chlorure d'acétyle avec production d'acide acétique normal.

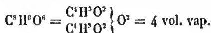
Le potassium et le sodium agissent énergiquement sur l'anhydride acétique : de l'hydrogène se dégage et du biacétate de potasse se sépare; on observe en même temps la production d'un liquide d'une odeur éthérée dont la nature est inconnue.

L'acide sulfurique fumant s'échauffe dans son contact avec l'anhydride acétique; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient un acide sulfoconjugué dont le sel de plomb se sépare par l'évaporation sous forme gommeuse.

L'aniline s'échauffe fortement lorsqu'on l'ajoute par petites portions à l'anhydride acétique; par le refroidissement, il se sépare une matière cristallisée qui n'est autre que l'*acétanilide*.

Chauffés en vase scellé vers 200 degrés, l'anhydride acétique et le cyanate d'éthyle donnent naissance à de la *diéthylacétamide;* il se produit en même temps de l'acide carbonique.

La composition de l'anhydride acétique est représentée par la formule



$$C^8H^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Anhydride benzoïque. (Éq. = 226.)

Ce produit se prépare, à la manière de l'anhydride acétique, en faisant agir le chlorure de benzoïle sur le benzoate de soude sec, ces deux corps étant employés à équivalents égaux.

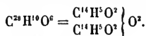
M. Gal s'est procuré ce produit en chauffant en vase clos, pendant vingt-quatre heures, entre 140 et 150 degrés, du chlorure de benzoïle et de la baryte anhydre. L'anhydride benzoïque se présente sous la forme de prismes obliques. Insoluble dans l'eau froide, ce composé se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 42 degrés et distille vers 310. En le fondant et l'abandonnant à un refroidissement très-lent, on obtient de très-beaux cristaux, surtout si l'on a soin de décanter la portion demeurée liquide alors qu'une autre s'est solidifiée.

L'eau bouillante le transforme très-lentement en acide benzoïque. La transformation est bien plus rapide lorsque l'eau renferme en dissolution de la potasse ou de la soude.

L'ammoniaque le transforme en benzamide et l'aniline en benzanilide.

La toluidine fournit du benzotoluide.

La composition de l'anhydride benzoïque est représentée par la formule



$$C^{28}H^{10}O^6 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Peroxydes des radicaux d'acides.

§ 524. On doit à M. Brodie la découverte de ces curieux composés, qui correspondent par leurs fonctions au peroxyde d'hydrogène, dont ils se rapprochent si complétement par leur instabilité. Nous nous bornerons à l'étude de deux ou trois de ces composés, afin de vous faire saisir les relations qu'ils présentent avec les radicaux d'acides et les anhydrides.

PEROXYDE D'ACÉTYLE. (Éq. = 118.)

§ 525. Ce composé présente à l'égard de l'anhydride acétique une relation semblable à celle que nous observons entre le peroxyde d'hydrogène et l'eau. Sa préparation, en quelque sorte calquée sur celle de cette substance, s'effectue par l'action réciproque de l'anhydride acétique et du peroxyde de baryum. De l'acétate de baryte se dépose et peut être séparé par la filtration; la liqueur claire étant évaporée au bain-marie laisse un résidu de peroxyde impur qu'on purifie par des lavages à l'eau.

Le peroxyde d'acétyle est un liquide incolore, visqueux, doué d'une saveur âcre. Il jouit de propriétés oxydantes très-énergiques. Il détruit les matières colorantes d'origine organique à la manière de l'eau oxygénée.

L'eau de baryte le décompose, comme cette dernière, avec production d'acétate et de peroxyde de baryum.

La chaleur le détruit avec une violente explosion.

La composition du peroxyde d'acétyle est représentée par la formule



$$C^8H^6O^8.$$

PEROXYDE DE BUTYRYLE. (Éq. = 174.)

§ 526. Le peroxyde de butyryle se prépare à la manière du composé précédent, en mélangeant, avec un peu d'eau dans un

mortier, des proportions équivalentes d'acide butyrique anhydre et de peroxyde de baryum. Si l'on ajoute de l'éther et qu'on filtre, la solution éthérée laisse déposer par l'évaporation le peroxyde de butyryle sous la forme d'un liquide oléagineux, dense, qui détone lorsqu'on le chauffe. Les peroxydes alcalins le décomposent à la manière de l'eau oxygénée.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{16}H^{14}O^{8}.$$

Peroxyde de benzoïle. (Éq. = 242.)

§ 527. Ce composé, qui est le correspondant des deux précédents, s'obtient en délayant dans de l'eau des quantités équivalentes de chlorure de benzoïle et de bioxyde de baryum.

Le résidu repris par l'éther cède à ce liquide le peroxyde de benzoïle, qu'il abandonne par l'évaporation. Ce composé se présente sous la forme de cristaux brillants.

Bouilli avec une solution de potasse caustique, il se dédouble en acide benzoïque et oxygène. Une chaleur supérieure à 100 degrés le décompose en produisant une très-légère explosion accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Chauffé très-lentement, il laisse dégager de l'acide carbonique en même temps qu'il se produit une substance résineuse de couleur ambrée, soluble dans l'éther, et présentant la composition du benzoate de phényle.

La composition du peroxyde de benzoïle est représentée par la formule



$$C^{28}H^{10}O^{8}.$$

CHAPITRE IX.

ACIDES AMIDÉS DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES. GLYCOCOLLES.

Généralités sur les glycocolles. — Étude du glycocolle vinique ou acide acétamique. — Alanine, glycocolle propylique ou acide propionamique. — Leucine ou acide caproamique. — Glycocolles aromatiques : Acides benzamique, cuminamique, amidodracylique, etc.

---

§ 528. Aux acides monobasiques, que nous avons étudiés dans un précédent Chapitre, viennent se rattacher des produits dont le glycocolle peut être considéré comme le type, et qui ne diffèrent des acides normaux qu'en ce qu'un équivalent d'hydrogène (métalloïdique) s'y trouve remplacé par le résidu AzH^2. Nous en ferons une famille spéciale, désignant la collection des individus qui la composent sous le nom générique de *glycocolles*, qui rappelle les analogies de leur constitution et de leurs fonctions chimiques avec celles de ce corps.

Obtenus pour la première fois par l'accouplement des aldéhydes de l'acide cyanhydrique et de l'eau, déterminé par l'intervention d'un acide minéral, ces composés ont postérieurement été obtenus par une méthode générale qui m'a conduit à les considérer comme de véritables acides amidés d'une nature particulière, dérivant, ainsi que nous venons de le dire, de l'acide normal, par la substitution de 1 molécule d'amidogène à 1 molécule d'hydrogène.

L'hydrogène, à l'égard duquel la substitution s'est opérée, n'étant pas celui que les métaux peuvent déplacer, les nouveaux composés possèdent encore la propriété de s'unir aux bases; mais, le remplacement de l'hydrogène par l'amidogène imprimant à ces composés des propriétés basiques, ils forment avec les acides des

sels bien définis : de là les caractères mixtes que nous présentent ces composés qui sont à la fois susceptibles de se comporter comme des acides et de jouer le rôle de véritables alcaloïdes.

Tels sont les résultats que j'ai mis en lumière dans un travail que j'ai publié sur les acides amidés, et dans lequel j'ai fait voir que la réaction de l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque engendrait un produit entièrement identique au glycocolle : c'est ce qu'exprime l'équation



$$\underbrace{C^4H^4ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + 2\,AzH^3 = ClH,\ AzH^3 + \underbrace{C^4H^3(AzH^2)O^4}_{\text{Acide acétamique ou glycocolle.}}.$$

Les différents acides monochlorés de cette série donnent naissance à des composés analogues :



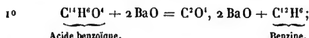
$$C^{3m}H^{2m-1}ClO^4 + 2\,AzH^3 = ClH,\ AzH^3 + C^{2m}H^{2m-1}(AzH^2)O^4.$$

Les acides monochlorés du groupe benzoïque traités par l'ammoniaque, ou les acides mononitrés de cette série réduits par l'acide sulfhydrique, donnent naissance à des acides amidés, dont la constitution est analogue à celle des précédents, et qui présentent un ensemble de propriétés entièrement comparables à celles que nous offre le glycocolle. C'est ainsi que l'acide benzamique et ses homologues, qui se combinent avec les bases et forment des sels bien définis, s'unissent aux divers acides en donnant naissance à des combinaisons cristallisables. Ces exemples, qui nous démontrent la possibilité d'obtenir une même substance, par des méthodes très-diverses, nous prouvent bien évidemment qu'il est impossible d'établir de formule rationnelle à l'égard de ces composés.

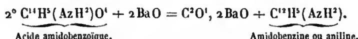
Ces *acides benzamique, cuminamique,* etc., dont les analogies avec le glycocolle sont des plus évidentes, seront considérés par nous comme jouant dans la série aromatique le même rôle que le glycocolle et ses divers homologues dans la série grasse.

Tous les acides de ce groupe se scindent, sous l'influence des bases alcalino-terreuses anhydres et de la chaleur, en acide carbonique qui se fixe sur la base et en une ammoniaque composée qui ne diffère de l'hydrocarbure que fournirait l'acide normal

placé dans les mêmes conditions que par la substitution de AzH^2 à 1 molécule d'hydrogène de cet hydrocarbure. En effet,

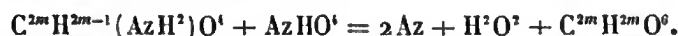


1° $$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2BaO = C^2O^4, 2BaO + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}};$$



2° $$\underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)O^4}_{\text{Acide amidobenzoïque.}} + 2BaO = C^2O^4, 2BaO + \underbrace{C^{12}H^5(AzH^2)}_{\text{Amidobenzine ou aniline.}}.$$

Tous les composés de ce groupe se dédoublent égalcment lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux à travers leur dissolution aqueuse cn un acide qui ne diffère de l'acide normal, d'où ils dérivent, que par 2 équivalents d'oxygène en plus ; il se séparc en même temps de l'azote libre et de l'eau. C'st ainsi que le glycocolle se change en acide glycolliquc et l'acide amidobenzoïque cn acide oxybenzoïque.

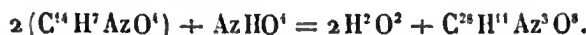


$$C^{2m}H^{2m-1}(AzH^2)O^4 + AzHO^4 = 2Az + H^2O^2 + C^{2m}H^{2m}O^6.$$



$$C^{2m}H^{2m-9}(AzH^2)O^4 + AzHO^4 = 2Az + H^2O^2 + C^{2m}H^{2m-8}O^6.$$

Lorsque, dans l'expérience précédente, on remplace la dissolution aqueuse de l'acide amidé par une dissolution alcoolique de cet acide, ou plus simplement l'acide nitreux par son éther, on n'observe plus de dégagement d'azote, ainsi que l'a constaté M. Griess dans un remarquable travail d'ensemble sur l'action réciproque des différents composés amidés et de l'acidc nitreux en présence de l'alcool. Le produit, soumis à la réaction, perd, dans ce cas, 3 équivalents d'hydrogène qui se séparent à l'état d'eau, ceux-ci étant remplacés par 1 molécule triatomique d'azote. Si nous prcnons pour exemple l'acide amidobenzoïque (glycocolle benzoïque), nous aurons



$$2(C^{14}H^7AzO^4) + AzHO^4 = 2H^2O^2 + C^{28}H^{11}Az^3O^8.$$

La substance qui prend naissance dans cette circonstance cst un acide bibasiquc. Chaque glycocolle nous offrirait un résultat semblable.

Ces acides amidés jouissent en outre de la propriété de s'unir à l'acide cyanique, combinaison dont on réalise facilement la

production au moyen de l'action réciproque du cyanate de potasse et du sulfate de l'acide amidé. Le glycocolle vinique engendrant, dans ces circonstances, un composé déjà connu sous le nom d'*acide hydantoïque*, nous désignerons, par suite, sous le nom générique d'*acides hydantoïques*, les composés analogues formés par les différents acides amidés dans les circonstances précédentes.

Ces produits peuvent donner naissance à deux groupes de composés méthylés, éthylés, propylés, etc., isomères suivant la nature de l'hydrogène, qui est remplacé par le radical alcoolique. C'est ainsi qu'on connaît

1° Un glycocollate de méthyle..... $C^4H^2(C^2H^3)(AzH^2)O^4$.
2° Un méthylglycocolle ou sarcosine. $C^4H^3(AzH, C^2H^3)O^4$.

En s'unissant molécule à molécule avec la cyanamide, ces acides amidés peuvent engendrer des composés dont les fonctions sont identiques à celles de la *créatine*, et que, pour cette raison, nous désignerons sous le nom générique de *créatines*, de même que nous avons compris sous le nom générique de *glycocolles* tous les composés dont la constitution est analogue à celle du glycocolle (acide acétamique).

Ces généralités ainsi exposées, nous allons examiner sommairement quelques représentants de ce groupe de corps.

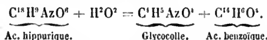
PREMIÈRE FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m+1}AzO^4$.)

Glycocolle ou acide acétamique. (Éq. = 75.)

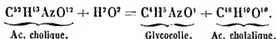
§ 529. En faisant bouillir pendant plusieurs heures de la gélatine avec de l'acide sulfurique affaibli, neutralisant la liqueur avec de la craie, puis faisant évaporer le liquide filtré jusqu'à consistance de sirop, Braconnot obtint une substance cristallisée, douée d'une saveur douce et sucrée, à laquelle il donna le nom de *sucre de gélatine*, qu'on a remplacé postérieurement par celui de *glycocolle*. L'action des alcalis, potasse ou soude, sur la gélatine conduirait au même résultat.

Depuis cette époque, M. Dessaignes a découvert un moyen plus simple de préparation, qui fournit en outre cette substance dans un plus grand état de pureté. Celui-ci consiste à faire bouillir l'acide hippurique avec une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique. Ce dernier, fixant dans cette circonstance 1 molécule d'eau, se transforme, en effet, en acide benzoïque et glycocolle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}}$$

M. Strecker s'est également procuré le glycocolle par le dédoublement de l'un des principes immédiats de la bile, l'acide cholique, opéré sous l'influence des alcalis. En effet, on a

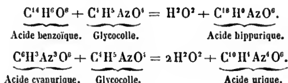


$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Ac. cholique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}}$$

MM. Perkin et Duppa, d'une part, M. Cahours, de l'autre, ont réalisé simultanément la synthèse du glycocolle, en faisant réagir l'ammoniaque sur les acides acétique monobromé ou mono-

chloré, ainsi que nous l'avons établi en traitant de l'acide acétique.

Suivant Strecker l'acide urique, chauffé en tubes scellés à une température de 160 à 170 degrés avec une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, se dédouble en glycocolle et en acide cyanurique qui, ne pouvant exister dans ces conditions, se scindent en acide carbonique et ammoniaque. En traitant le contenu des tubes par l'oxyde de plomb hydraté, puis par l'acide sulfhydrique, on obtient par la concentration de la liqueur filtrée des cristaux de glycocolle. L'acide urique pourrait être, en effet, considéré comme un acide de même ordre que l'acide hippurique, dérivant de la réaction de l'acide cyanurique sur le glycocolle, de même que ce dernier naît de l'action réciproque de l'acide benzoïque et du glycocolle. Les deux réactions sont entièrement parallèles. En effet, on a :



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}}$$

$$\underbrace{C^{6}H^{3}Az^{3}O^{6}}_{\text{Acide cyanurique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} = 2H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}}_{\text{Acide urique.}}$$

Enfin on donnerait très-probablement naissance à ce produit à l'aide d'un procédé semblable à celui qui fournit l'alanine, en remplaçant l'aldéhyde vinique par l'aldéhyde méthylique. En effet, on aurait



$$C^{2}H^{2}O^{2} + C^{2}AzH + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

§ 530. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour sa préparation, le glycocolle affecte la forme de prismes aplatis ou de tables groupées ensemble, qui présentent souvent un assez grand volume. Leur saveur est sucrée, ils sont peu solubles dans l'eau froide, et la dissolution ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Il est insoluble dans l'éther, ainsi que dans l'alcool absolu.

Le glycocolle est sensiblement acide aux réactifs colorés. Il décompose en partie le carbonate de chaux et chasse intégralement l'acide acétique de l'acétate de plomb.

Soumis à l'action de la chaleur, le glycocolle fond, puis brunit,

dégage des gaz, des produits ammoniacaux, ainsi qu'un sublimé cristallin, et laisse un résidu de charbon. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il laisse dégager beaucoup d'hydrogène, ainsi que de l'ammoniaque mélangée de méthylamine. Le résidu contient du cyanure et de l'oxalate.

Les acides se combinent avec le glycocolle et donnent des produits nettement cristallisés; par une ébullition prolongée, ils le détruisent.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse le décompose rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique, ainsi que l'indique l'équation



$$C^4H^5AzO^4 + 4O = C^2O^4 + C^2AzH + 2H^2O^2.$$

Le glycocolle forme avec les bases des combinaisons qui s'obtiennent avec la plus grande facilité par l'ébullition de sa dissolution avec les difféeents oxydes métalliques. Leur composition est représentée par la formule générale

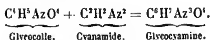


$$C^4H^4MAzO^4.$$

Le glycocolle se combine également avec un grand nombre de sels.

On peut remplacer dans le glycocolle 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de méthyle, d'éthyle et probablement de tout autre radical alcoolique, et donner naissance, suivant la place qu'occupait l'hydrogène remplacé dans le glycocolle, soit à du méthyle glycocolle, à de l'éthyle glycocolle, etc., soit à des glycocollates de méthyle, d'éthyle, etc., de même qu'on peut faire dériver de l'acide acétique de l'acide éthylacétique ou de l'acétate d'éthyle, d'après la nature de l'hydrogène remplacé par le radical éthyle.

Le glycocolle s'unit directement à la cyanamide, suivant M. Strecker, et fournit l'homologue inférieur de la créatine, la *glycocyamine*. En effet, on a



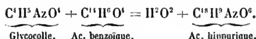
$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^2H^2Az^2}_{\text{Cyanamide.}} = \underbrace{C^6H^7Az^3O^4}_{\text{Glycocyamine.}}.$$

Le glycocolle s'unit pareillement à l'acide cyanique pour donner naissance à de l'*acide hydantoïque* ou tout au moins à quelque isomère de ce composé



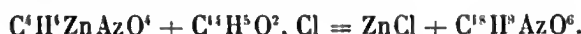
$$C^4H^5AzO^4 + C^2HAzO^2 = C^6H^8Az^2O^6.$$

En chauffant en tubes scellés du glycocolle avec de l'acide benzoïque, on reproduit l'acide hippurique



$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Ac. hippurique.}}.$$

On engendre pareillement cet acide en faisant agir le chlorure de benzoïle sur le glycocolle zincique



$$C^4H^4ZnAzO^4 + C^{14}H^5O^2, Cl = ZnCl + C^{18}H^9AzO^6.$$

En faisant agir sur le glycocolle les chlorures des radicaux des divers acides de la série aromatique ou de la série grasse, on engendrerait une foule de composés présentant les analogies les plus étroites avec l'acide hippurique et dont les fonctions chimiques seraient entièrement semblables à celles de cet acide.

La composition du glycocolle est exprimée par la formule



$$C^4H^5AzO^4.$$

Alanine ou acide propionamique. (Éq. = 89.)

§ 531. Lorsque nous nous sommes occupé de l'aldéhyde vinique, nous avons fait connaître, § 413, une méthode fort ingénieuse, imaginée par M. Strecker, pour en dériver l'alanine, sur laquelle il serait superflu de revenir.

La production de cette substance peut se réaliser, ainsi que l'a fait M. Kekulé, à l'aide de l'acide propionique monobromé. Il suffit, en effet, de le chauffer avec une solution alcoolique d'ammoniaque pour donner naissance à du bromhydrate d'ammoniaque et à de l'alanine.

Cette méthode fort simple, que nous avons fait connaître à l'occasion du glycocolle, permettrait d'obtenir tous les glycocolles de la série grasse. Il suffirait pour cela de transformer

l'acide normal en acide monochloré ou monobromé, puis de faire agir sur lui l'ammoniaque.

La production de quelques-uns de ces composés a déjà été réalisée par cette méthode : tels sont l'*acide butyramique* ou glycocolle butyrique, que MM. Friedel et Machuca ont préparé en faisant agir l'acide butyrique monobromé sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque.

Assez soluble dans l'eau, l'alanine est insoluble dans l'éther ; elle exige 500 parties d'alcool à 80 centièmes pour se dissoudre. Chauffée lentement, elle se sublime en cristaux neigeux ; l'échauffement est-il brusque, elle se décompose, suivant M. Limpricht, en acide carbonique et éthylamine.

Elle éprouve une décomposition semblable lorsqu'on la distille avec de la baryte anhydre



$$C^6H^5(AzH^2)O^4 + 2\,BaO = C^2O^4, 2\,BaO + C^4H^5(AzH^2).$$

L'acide nitreux la transforme, ainsi que nous l'avons vu au § 413, en acide lactique, avec dégagement d'azote et séparation d'eau.

Sous l'influence des composés qui cèdent facilement de l'oxygène, elle se dédouble en acide carbonique, aldéhyde et ammoniaque. Enfin, chauffée entre 180 et 200 degrés dans un courant de gaz chlorhydrique sec, elle se transforme en eau et en *imide lactique*.

L'alanine forme des combinaisons parfaitement définies avec les acides et avec les bases.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^6H^7AzO^4.$$

Leucine ou acide caproamique. (Éq. = 131.)

§ 532. A côté du glycocolle vient se placer un produit analogue appartenant à la même série, qui dérive des matières albumineuses, de la même manière que le glycocolle dérive de la gélatine.

Lorsqu'on abandonne la caséine à l'action de l'air et de l'eau,

cette substance entre en fermentation, dégage une odeur des plus fétides et donne un produit particulier, cristallisable, observé d'abord par Proust, et que Braconnot, qui plus tard en reprit l'étude, désigna sous le nom d'*aposépédine*.

Lorsqu'on fait bouillir de la fibrine avec de l'acide sulfurique étendu, ou bien encore qu'on fait agir la potasse caustique sur la fibrine, l'albumine ou la caséine, on obtient une matière cristallisable désignée sous le nom de *leucine*. L'analyse et l'examen des propriétés de ces deux corps ont démontré qu'il existe entre eux l'identité la plus complète.

Cette substance, qui est très-répandue dans le règne animal, se trouve distribuée d'une manière très-inégale dans l'organisme. On en a constaté l'existence dans les reins, le pancréas, la rate, les glandes salivaires, le tissu du poumon, etc.

On peut la faire dériver, ainsi que nous venons de le voir, des composés protéiques (albumine, fibrine, etc.), soit par l'altération spontanée de ces matières à l'air, soit par l'action des alcalis ou des acides sur ces derniers. Ces réactions fort simples ne fournissent pas uniquement de la leucine : il se forme toujours, indépendamment de cette substance, du glycocolle qui est son homologue inférieur, et de la *tyrosine*, qui, paraissant avoir une constitution analogue, se rattacherait à la série aromatique de la même manière que la leucine et ses homologues se rattachent à la série grasse.

Outre les circonstances que nous venons d'indiquer relativement à la production de la leucine, il existe des modes de formation de cette substance qui, outre qu'ils sont d'une simplicité parfaite, vont nous éclairer sur sa véritable nature et nous démontrer qu'elle est véritablement l'homologue du glycocolle et de l'alanine.

La leucine peut, en effet, se produire à la manière de cette dernière substance par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde valérique ; en effet, on a



$$C^{10}H^{10}O^{2} + C^{2}AzH + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

§ 533. A l'état de pureté, la leucine se présente sous la forme de paillettes nacrées, douces au toucher, plus légères que l'eau,

présentant la plus grande ressemblance avec la cholestérine. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout aisément dans l'eau bouillante ; peu soluble dans l'alcool ordinaire, elle l'est moins encore dans l'alcool absolu ; elle est insoluble dans l'éther.

Elle se sublime à 170 degrés, sans fondre et en donnant des flocons qui présentent l'aspect de la neige ; elle se dissout dans les acides et forme des combinaisons cristallisables ; elle se combine également avec les bases et les sels à la manière du glycocolle.

Maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, la leucine se transforme en valérate de potasse.

Lorsqu'on chauffe la leucine à 220 degrés dans un courant de gaz chlorhydrique sec, elle se convertit en une substance cristallisée en fines aiguilles, qui n'est autre chose que le *nitrile leucique,* avec séparation d'une molécule d'eau. Il se forme en même temps du sel ammoniac et du chlorhydrate d'amylamine.

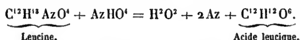
Lorsqu'on la fait bouillir avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, elle se dédouble en donnant du valéronitryle, de l'acide carbonique et de l'eau. C'est ce qu'indique l'équation suivante :



$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + 4O = C^{10}H^{9}Az + C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}.$$

La leucine absorbe l'acide sulfurique anhydre en formant un liquide visqueux de couleur brunâtre, qui, chauffé à 100 degrés, dégage un mélange d'acides sulfureux et carbonique. Étendu d'eau, le produit précédent fournit à la distillation de l'aldéhyde valérique.

L'acide nitreux, agissant sur elle de la même manière que sur le glycocolle, la dédouble en azote, eau et acide leucique



$$\underbrace{C^{12}H^{13}AzO^{4}}_{\text{Leucine.}} + AzHO^{4} = H^{2}O^{2} + 2Az + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{6}}_{\text{Acide leucique.}}.$$

La composition de la leucine est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

§ 534. Nous connaissons donc jusqu'à présent une série de corps

homologues doués de fonctions chimiques toutes semblables, dont le premier terme est encore inconnu ; cette série peut se représenter par les formules

Glycocolle formique (inconnu)...	$C^2 H^3 AzO^4$?
Glycocolle (acide acétamique)...	$C^4 H^5 AzO^4$,
Alanine (acide propionamique)...	$C^6 H^7 AzO^4$?
Acide butyramique............	$C^1 H^7 AzO^4$?
	$C^{10} H^{11} AzO^4$?
Leucine......................	$C^{12} H^{13} AzO^4$.
....	

Il est probable qu'à chaque aldéhyde correspond un composé de cette forme qu'on pourrait également obtenir par l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'acide monochloré ou monobromé correspondant à l'aldéhyde.

DEUXIÈME FAMILLE.

Glycocolles aromatiques.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-7}AzO^4$.)

Acide amidobenzoïque ou glycocolle benzoïque. (Éq. = 137.)

§ 535. Ce composé, qui dérive de l'acide benzoïque normal par la substitution du résidu Az H^2, à l'une des molécules d'hydrogène de cet acide remplaçable par les métalloïdes, prend naissance toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur l'acide nitrobenzoïque. On peut l'obtenir, par exemple, en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de nitrobenzoate d'ammoniaque. Le mélange, abandonné à lui-même pendant quelques heures, se trouble lorsqu'on le porte à l'ébullition. On sature de nouveau d'acide sulfhydrique, puis on fait bouillir comme précédemment, après une digestion de quelques heures. On obtient ainsi un dépôt abondant de soufre et une liqueur brunâtre ; on filtre, puis on sursature par l'acide acétique concentré. Il se dépose alors de l'acide amidobenzoïque qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on décolore par du noir animal. En remplaçant l'acide acétique par de l'acide chlorhydrique, on obtiendrait du chlorhydrate d'acide amidobenzoïque qu'on purifierait par la cristallisation.

L'acide nitrobenzoïque se change également en acide amidobenzoïque lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute des lames d'étain. Il se forme, dans ce cas, un chlorure double d'étain et d'acide amidobenzoïque.

On pourrait évidemment l'obtenir, à la manière du glycocolle, en faisant agir l'ammoniaque sur l'acide benzoïque monochloré ou monobromé.

§ 536. L'acide amidobenzoïque pur se présente sous la forme de petits mamelons formés d'aiguilles très-fines qui se transforment en une poudre amorphe par la dessiccation. Une dissolu-

tion aqueuse de cet acide, refroidie très-lentement, le laisse déposer en assez gros cristaux. Il se sépare à l'état amorphe de sa dissolution alcoolique.

Il se dissout très-bien dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il est inodore. Sa saveur est douceâtre et légèrement aigrelette. Sa dissolution s'altère assez promptement au contact de l'air. Chauffé, il commence par fondre, puis se décompose en laissant un résidu de charbon assez abondant.

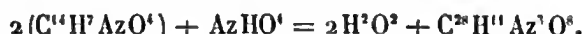
Chauffé avec de la potasse caustique, il laisse dégager de l'ammoniaque et de l'aniline ; il se forme en même temps du carbonate de potasse.

De l'acide nitreux qu'on fait arriver dans sa dissolution aqueuse le change en acide oxybenzoïque. L'acide amidodracylique, son isomère, se change, dans les mêmes circonstances, en acide *paroxybenzoïque*, et l'acide *anthranilique*, son second isomère, en acide salicylique. Lorsqu'on fait passer l'acide azoteux non plus dans une dissolution aqueuse d'acide amidobenzoïque, mais dans une dissolution alcoolique, il se forme un nouveau composé, l'*acide diazoamidobenzoïque*



$$C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}.$$

Sa formation s'explique au moyen de l'équation



$$2(C^{14}H^{7}AzO^{4}) + AzHO^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}.$$

Chauffé en vase clos à 140 degrés avec de l'acide acétique concentré ou traité par le chlorure d'acétyle, l'acide amidobenzoïque se change en un acide isomère de l'acide hippurique.

En remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de benzoïle, on obtient un dérivé benzoïque analogue au précédent, qui se dissout difficilement dans les différents dissolvants.

Les autres chlorures des radicaux d'acides se comporteraient probablement d'une manière semblable.

Le perchlorure de phosphore l'attaque à l'aide d'une douce chaleur. Le produit de la réaction, traité par l'eau, se charge de phosphate amidobenzoïque cristallisable en belles aiguilles; il se sépare en même temps une matière résinoïde insoluble dans l'eau.

Traité par l'eau de brome, il donne de l'*acide tribromoamidobenzoïque* et de la *tribromaniline.*

L'acide amidobenzoïque, à la manière du glycocolle, forme des combinaisons définies et très-nettement cristallisées, avec les acides minéraux et organiques, dans lesquelles il joue le rôle de base.

Il s'unit également aux oxydes métalliques, avec lesquels il forme de véritables sels.

Il donne pareillement naissance à des éthers.

Ces derniers s'obtiennent facilement par la réduction des éthers nitrobenzoïques correspondants. L'*amidobenzoate de méthyle* s'obtient en réduisant le nitrobenzoate de méthyle par le sulfhydrate d'ammoniaque. C'est une huile incolore plus dense que l'eau.

L'*amidobenzoate d'éthyle* s'obtient en réduisant le nitrobenzoate d'éthyle de la même manière que le précédent. C'est une substance huileuse, presque incolore, qui présente la plus grande ressemblance avec l'amidobenzoate de méthyle. Ces deux composés ne paraissent pas s'unir aux bases, mais ils forment avec les acides des combinaisons parfaitement définies.

En faisant agir les iodures de méthyle et d'éthyle sur l'acide amidobenzoïque, en présence de la potasse, M. P. Griess a donné naissance à des isomères des composés précédents, dont ils diffèrent en ce qu'ils s'unissent aux bases : de là les noms d'*acides méthylamidobenzoïque*, *éthylamidobenzoïque,* par lesquels il les désigne. De même que l'acide amidobenzoïque, ils se combinent avec les acides.

En augmentant la proportion de potasse et celle de l'iodure du radical alcoolique, M. P. Griess a réalisé la production de composés dans lesquels 2 et 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 ou 3 équivalents du radical alcoolique. Ces derniers forment, comme les précédents, des combinaisons définies avec les acides.

Lorsqu'on fait agir une solution de cyanate de potasse sur la dissolution du chlorhydrate ou du sulfate d'acide amidobenzoïque, du sulfate de potasse ou du chlorure de potassium prennent naissance en même temps qu'il se sépare un produit cristallisable

dont nous avons observé la formation, M. Gal et moi. Ce composé, qu'on peut considérer comme résultant de la soudure de 1 molécule d'acide cyanique et de 1 molécule d'acide amidobenzoïque, et dont la formation peut s'expliquer au moyen de l'équation



$$C^2HAzO^2 + C^{14}H^7AzO^4 = C^{16}H^8Az^2O^6,$$

ne serait autre que l'*acide hydantobenzoïque*, ou acide hydantoïque de la série benzoïque.

L'acide amidobenzoïque s'unit pareillement aux divers éthers cyaniques avec lesquels il forme des combinaisons parfaitement définies.

Les divers éthers amidobenzoïques forment également avec l'acide cyanique et les éthers cyaniques des combinaisons très-nettement définies, ainsi que nous l'avons reconnu, M. Gal et moi.

Nous avons expliqué le double rôle des composés de ce groupe dans les généralités que nous avons exposées.

La composition de l'acide amidobenzoïque est représentée par la formule



$$C^{14}H^7AzO^4.$$

ACIDE AMIDODRACYLIQUE. (Éq. = 137.)

§ 537. L'acide nitrodracylique est facilement réduit sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate formé dans ces circonstances se dépose par l'évaporation de la liqueur sous la forme de lamelles ou de prismes incolores.

L'acide libre cristallise soit en rhomboèdres, soit en fines aiguilles groupées en étoiles. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent.

Les combinaisons qu'il forme avec les acides sont isomères avec les composés correspondants formés par l'acide amidobenzoïque, et présentent avec eux la plus exacte ressemblance.

L'acide nitrosalylique, placé dans les mêmes conditions que ses deux isomères, devra fournir l'acide amidosalylique, qui ne serait autre évidemment que l'acide anthranilique.

La composition de l'acide amidodracylique est représentée par la formule



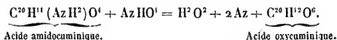
$$C^{14}H^7AzO^4.$$

Acide amidocuminique. (Éq. = 179.)

§ 538. Ce composé s'obtient, de même que l'acide amidobenzoïque, au moyen de la réduction de l'acide cuminique mononitré par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'opération doit être conduite de la même manière : la purification s'effectue par les mêmes procédés.

Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, l'acide amidocuminique se dissout très-facilement dans l'alcool et l'éther. Il se sépare de sa dissolution aqueuse sous la forme de petits prismes incolores ou faiblement colorés en jaune et de sa dissolution alcoolique en cristaux tabulaires qui présentent une certaine ressemblance avec l'acide cuminique.

L'acide amidocuminique, en solution aqueuse, est transformé par l'acide nitreux en acide oxycuminique ; comme dans toutes les réactions de ce genre, il y a séparation d'azote et d'eau :



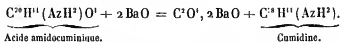
$$\underbrace{C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4}_{\text{Acide amidocuminique.}} + AzHO^4 = H^2O^2 + 2Az + \underbrace{C^{20}H^{12}O^6}_{\text{Acide oxycuminique.}}$$

La dissolution alcoolique de l'acide amidocuminique donne, sous l'influence du même réactif, un acide bibasique, l'*acide diazocuminamidocuminique*,



$$C^{20}H^{10}Az^2O^4, C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4 = C^{40}H^{23}Az^3O^8.$$

Distillé sur de la baryte anhydre, il se scinde en acide carbonique qui s'unit à cette base et forme un carbonate, tandis qu'il passe à la distillation de la cumidine



$$\underbrace{C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4}_{\text{Acide amidocuminique.}} + 2BaO = C^2O^4, 2BaO + \underbrace{C^{18}H^{11}(AzH^2)}_{\text{Cumidine.}}$$

L'acide amidocuminique s'unit à l'acide cyanique de même que l'acide amidobenzoïque et donne naissance à l'*acide hydantocuminique*



$$C^{22}H^{14}Az^2O^6.$$

Les combinaisons de l'acide amidocuminique sont peu con-

nues. Il forme avec les acides des composés qui cristallisent en général très-nettement. La composition de l'acide amidocuminique est représentée par la formule



$$C^{20}H^{11}(AzH^{2})O^{4}.$$

CHAPITRE X.

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Production des glycols par synthèse. — Relations qu'on observe entre les glycols et l'alcool ordinaire. — Étude des glycols en particulier. — Glycol méthylénique. — Glycol vinique. — Produits d'oxydation. — Action des hydracides. — Glycol monochlorhydrique; glycol dichlorhydrique. — Action des oxacides. — Glycol monoacétique; glycol diacétique. — Glycol monobutyrique; glycol dibutyrique. — Glycol valérique. — Glycol distéarique. — Glycol dibenzoïque. — Glycol succinique. — Glycol oxalique. — Oxyde d'éthylène. — Éthers polyéthyléniques. — Propylglycol. — Butylglycol. — Amylglycol. — Analogies de ces divers composés avec le glycol. — Glycols aromatiques. — Glycol tollylénique, hydrobenzoïque.

---

§ 539. Entre les différents alcools que nous avons examinés précédemment et la glycérine, dont l'étude fera l'objet d'un prochain Chapitre, viennent se placer des produits fort intéressants, qui nous offriront un ensemble de propriétés entièrement comparables à celles de l'alcool, tout en présentant une physionomie toute spéciale. Ces composés, dont on doit la découverte à M. Wurtz, ont reçu de ce savant le nom de *glycols*, qui exprime de la manière la plus nette cette double analogie qui les rattache à l'alcool d'une part, à la glycérine de l'autre.

Nous trouverons entre ces composés et l'alcool vinique les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. De même qu'un acide bibasique exige 2 équivalents de base pour sa neutralisation complète, de même un glycol pour s'éthérifier complétement, en présence d'un acide monobasique, exige 2 équivalents de cet acide, avec élimination de 2 molécules d'eau.

Nous considérerons donc les glycols comme des alcools diatomiques, exprimant par là qu'ils possèdent une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire et de ses homologues.

On connaît aujourd'hui six glycols parfaitement définis, savoir :

Le glycol	vinique...........	$C^4H^6O^4$.
»	propylique.......	$C^6H^8O^4$.
»	butylique..........	$C^8H^{10}O^4$.
»	amylique.......	$C^{10}H^{12}O^4$.
»	hexylique.........	$C^{12}H^{14}O^4$.
»	octylique.........	$C^{16}H^{18}O^4$.

Ces produits, dont la composition ne diffère, comme on voit, de celle des alcools monoatomiques qui leur correspondent que par 2 équivalents d'oxygène en plus, peuvent tous s'obtenir synthétiquement à l'aide du gaz oléfiant et de ses divers homologues.

Mais, de même qu'il existe un composé qu'on pourrait considérer comme l'homologue immédiatement supérieur de l'alcool vinique, en ne considérant que sa composition (l'alcool isopropylique), tandis qu'il en diffère d'une façon tellement considérable, au point de vue des fonctions chimiques, qu'on est obligé de le placer dans un groupe, à part celui des isoalcools, de même nous rencontrerons à l'égard des glycols de semblables isoméries. Aussi, lorsque nous étudierons un glycol, devrons-nous l'examiner avec beaucoup de soin avant de pouvoir affirmer que, bien que différent de C^2H^2 de celui qui le précède et qui possède tous les caractères d'un glycol normal, il en est bien véritablement l'homologue.

Afin de me bien faire comprendre, je considérerai l'hydrocarbure



$$C^6H^6,$$

homologue du gaz oléfiant



$$C^4H^4.$$

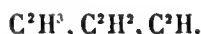
On peut regarder ce composé comme résultant de la condensation de 3 molécules de C^2H^2 en une seule et le représenter par



$$C^2H^2, C^2H^2, C^2H^2.$$

On peut également le considérer comme résultant de l'association du carbone à 1, 2 et 3 molécules d'hydrogène, et le re-

présenter par



$$C^2H^3, C^2H^2, C^2H.$$

En faisant réagir le brome sur ces hydrocarbures, nous pourrons avoir



$$C^2H^2Br, C^2H^2, C^2H^2Br,$$

qui est le véritable homologue de la liqueur des Hollandais bromée



$$C^2H^2Br, C^2H^2Br,$$

ou bien le composé



$$C^2H^3, C^2H^2Br, C^2HBr,$$

dont la constitution est essentiellement différente. Le premier, sous l'influence de l'oxyde d'argent, donnera le véritable homologue du glycol normal, le second ne fournira qu'un isomère.

On voit donc qu'à côté des glycols normaux viennent se placer des *isoglycols*, de même que nous connaissons des alcools monoatomiques normaux et des isoalcools.

On ne connaît encore, quant à présent, aucun glycol aromatique dérivant d'un hydrocarbure à l'aide de procédés semblables à ceux qui permettent d'engendrer les glycols de la série grasse.

On peut néanmoins rattacher à ce groupe l'hydrobenzoïne étudiée avec tant de soin par M. Grimaux.

Nous ne connaissons pas quant à présent le glycol benzoïque, mais nous connaissons quelques-uns de ses éthers.

§ 540. Avant d'aborder l'étude des glycols de la série grasse, les seuls qui nous soient bien connus jusqu'à présent, je me propose de vous indiquer les propriétés fondamentales et les réactions principales que présente ce groupe de composés.

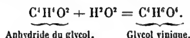
Mis en présence d'un hydracide, les glycols peuvent échanger soit 1, soit 2 équivalents d'hydroxyle contre 1 ou 2 équivalents du radical de cet hydracide pour donner naissance à des composés qui correspondent aux éthers simples avec élimination d'eau. Ils peuvent également échanger 1 ou les 2 équivalents d'hydrogène qu'ils renferment de disponibles contre 1 ou 2 équivalents d'un radical d'acide, et par suite engendrer deux groupes d'éthers composés. Enfin, soumis à la double

influence d'un hydracide et d'un oxacide, ils produisent des éthers mixtes. C'est ce que je vous démontrerai, de la manière la plus nette, lorsque nous nous occuperons de l'étude du glycol vinique, le seul dont je me propose de vous tracer l'histoire avec quelques détails.

Les éthers composés dérivés de ces glycols reproduisent ces derniers lorsqu'on les saponifie par des dissolutions de potasse de soude ou de baryte caustique à la température de l'ébullition.

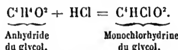
Les éthers formés par les hydracides et les éthers mixtes ne reproduisent pas dans ces circonstances ces glycols eux-mêmes, mais les anhydrides de ces glycols.

Ces anhydrides, en s'unissant directement à l'eau, peuvent régénérer les glycols eux-mêmes. C'est ainsi qu'on a



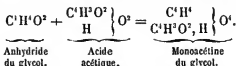
$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Anhydride du glycol.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol vinique.}}.$$

En s'assimilant 1 molécule d'un hydracide, ils reproduisent l'un des deux éthers simples qui dérivent de l'action de l'hydracide sur le glycol. En effet, on a



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Anhydride du glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4HClO^2}_{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}.$$

En s'associant directement aux oxacides, ils peuvent reproduire les éthers composés des glycols. C'est ainsi qu'on a



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Anhydride du glycol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2, H \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Monoacétine du glycol.}}.$$

Ces anhydrides s'unissent pareillement à l'ammoniaque et donnent naissance à des composés basiques, que nous étudierons plus tard, dans lesquels 1 molécule d'ammoniaque peut se trouver associée soit à 1 molécule de l'anhydride, soit à plusieurs molécules de ce dernier condensées en une seule.

Traités par les métaux alcalins (potassium ou sodium), les glycols échangent 1 ou 2 équivalents d'hydrogène contre 1 ou

2 équivalents de métal alcalin, donnant ainsi naissance à des composés qui correspondent à l'alcool potassé ou sodé.

Ces derniers, traités par les bromures ou iodures des radicaux alcooliques, échangent 1 ou 2 molécules du métal alcalin contre 1 ou 2 molécules du radical alcoolique, de l'éthyle par exemple, engendrant ainsi la *mono* ou la *diéthyline*.

Les glycols normaux pourraient enfin fournir deux aldéhydes qui seraient, dans le cas particulier du glycol vinique,



$$C^4H^6O^4,$$

représentées par les formules



$$C^4H^4O^4 \quad \text{et} \quad C^4H^2O^4.$$

La seconde seule est connue : c'est le *glyoxal*, dont nous décrirons le mode de production et les propriétés lorsque nous nous occuperons du glycol vinique.

Je ne pousserai pas plus loin ces généralités, qui suffiront, je pense, à caractériser le groupe de corps dont l'étude fait l'objet de ce Chapitre, et je me bornerai à vous décrire, d'une manière détaillée, le glycol vinique qui en est le principal représentant.

PREMIER GROUPE

(Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m+2}O^4$).

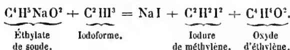
Glycol méthylénique. (Éq. = 48.)

§ 541. Le premier groupe de cette intéressante famille, le glycol méthylénique, nous est encore inconnu, mais nous connaissons quelques éthers simples qui s'y rattachent et qui constituent les homologues inférieurs de la liqueur des Hollandais et de ses analogues. C'est ainsi que l'on connaît les composés



$$C^2H^2I^2,\quad C^2H^2Br^2,\quad C^2H^2Cl^2.$$

On obtient l'iodure de méthylène en faisant agir une solution moyennement concentrée d'éthylate de soude sur l'iodoforme, ainsi que l'exprime l'équation



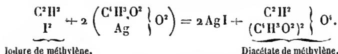
$$\underbrace{C^4H^5NaO^2}_{\text{Éthylate de soude.}} + \underbrace{C^2HI^3}_{\text{Iodoforme.}} = NaI + \underbrace{C^2H^2I^2}_{\text{Iodure de méthylène.}} + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

On pourrait se le procurer plus avantageusement, suivant M. Boutlerow, en chauffant en vases clos, à 150 ou 160 degrés, l'iodoforme avec une solution concentrée d'acide iodhydrique. En effet, on a



$$C^2HI^3 + HI = C^2H^2I^2 + I^2.$$

L'iodure de méthylène est un liquide jaune, limpide, très-réfringent, qui se solidifie en lamelles brillantes vers zéro. Chauffé avec de l'acétate d'argent en présence d'acide acétique cristallisable, il donne naissance à du diacétate de méthylène

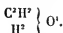


$$\underbrace{\begin{matrix}C^2H^2\\ I^2\end{matrix}}_{\text{Iodure de méthylène.}} + 2\left(\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ Ag\end{matrix}\right\} O^2\Big) = 2\,AgI + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^2\\ (C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\Big\}\,O^4}_{\text{Diacétate de méthylène.}}$$

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau. Chauffé en

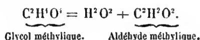
vases clos avec de l'oxyde de plomb, il donne naissance à de l'acétate de plomb et à de l'*oxyméthylène*.

Il est probable qu'en remplaçant l'acétate d'argent par le butyrate, le valérate, le benzoate, on donnerait naissance à des composés analogues aux précédents, lesquels devraient être considérés comme les éthers d'un glycol représenté par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

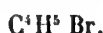
Mais, dès qu'on saponifie ces éthers en vue d'isoler le glycol correspondant, celui-ci se scinde en eau et aldéhyde méthylique, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^2H^4O^4}_{\text{Glycol méthylique.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^2H^2O^2}_{\text{Aldéhyde méthylique.}}$$

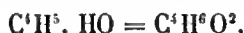
Glycol vinique. (Éq. = 62.)

§ 542. Tout le monde sait que le gaz oléfiant, en s'assimilant une molécule de gaz bromhydrique, donne naissance au produit



$$C^4H^5\,Br,$$

qui, par son contact avec les hydrates alcalins, peut reproduire le composé



$$C^4H^5,\ HO = C^4H^6O^2,$$

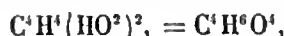
qui n'est autre que l'alcool ordinaire.

Ce même gaz oléfiant, en s'unissant à 2 molécules de brome, engendre un composé diatomique, la liqueur des Hollandais bromée



$$C^4H^4Br^2,$$

qui, sous l'influence de l'oxyde d'argent et de l'eau, échange son brome contre de l'hydrogène, donnant naissance à

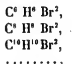


$$C^4H^4(HO^2)^2, = C^4H^6O^4,$$

alcool diatomique qui n'est autre que le glycol.

En soumettant au même traitement les divers homologues de

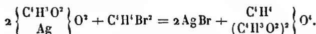
la liqueur des Hollandais bromée



$$C^6H^6Br^2,$$
$$C^8H^8Br^2,$$
$$C^{10}H^{10}Br^2,$$
$$\ldots\ldots\ldots,$$

on obtiendrait successivement le *propylglycol*, le *butylglycol*, etc., composés qui sont au glycol ce que les alcools propylique et butylique sont à l'alcool ordinaire.

Il est préférable, pour opérer la synthèse du glycol vinique, qui fait l'objet de l'étude présente, de substituer à l'oxyde d'argent des sels de ce métal desséchés avec soin : on obtient ainsi du bromure d'argent et des éthers composés du glycol, qu'il suffit de décomposer ensuite par les alcalis pour en retirer cette substance. Supposons, par exemple, qu'on ait fait réagir sur 1 équivalent de bromure d'éthylène 2 équivalents d'acétate d'argent, on obtiendra du bromure d'argent et du glycol diacétique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



$$2\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^4Br^2 = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\}O^4.$$

L'action est déterminée, dans cette circonstance, par l'affinité considérable du brome pour l'argent.

L'expérience ayant démontré que la réaction s'accomplissait plus facilement en présence de l'acide acétique cristallisable, on opère de la manière suivante.

Pour 100 parties de bromure d'éthylène, on prend 180 parties d'acétate d'argent bien sec. On mêle ces deux substances dans un mortier, en leur ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable capable de former une pâte molle. Cette dernière, introduite dans un ballon à long col, est chauffée pendant plusieurs jours au bain-marie. On reconnaît que la réaction est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée dans du papier buvard, laisse un résidu complétement fusible de bromure d'argent. Lorsque ce terme est atteint, on laisse refroidir le ballon, puis on en épuise le contenu par l'éther, dont on se débarrasse ensuite par une rectification au bain-marie.

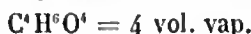
Le résidu, soumis à la distillation, commence à bouillir vers 100 degrés, le thermomètre monte rapidement à 120, et s'y fixe pendant quelque temps; il distille alors de l'acide acétique, puis la température s'élève graduellement jusque vers 200 degrés. Toute la portion de liquide qui passe à partir de 150 degrés est mise de côté; elle renferme une forte proportion de glycol diacétique. Une fois qu'on s'est procuré cette substance, on peut en extraire le glycol, en la distillant soit avec de l'hydrate de potasse, soit avec une dissolution concentrée d'hydrate de baryte. On n'obtient pas du premier coup du glycol pur; le produit distillé renferme, en effet, outre de l'eau, quelques traces d'un liquide huileux et empyreumatique. Pour le débarrasser de ces impuretés, il suffit de le soumettre à de nouvelles rectifications, en recueillant à part ce qui passe seulement au-dessus de 180 degrés.

§ 543. A l'état de pureté, le glycol est un liquide incolore, inodore et légèrement visqueux. Il possède une saveur sucrée. Sa densité à zéro est de 1,125. Sa densité de vapeur a été trouvée par expérience de 2,164.

Le glycol bout à 197 degrés, et distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. La moindre proportion d'eau ou de glycol acétique abaisse son point d'ébullition d'une manière très-appréciable. Refroidi par le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il acquiert une consistance gommeuse sans se solidifier complétement.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. L'éther n'en prend que des traces.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^4H^6O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il dissout l'hydrate de potasse avec dégagement de chaleur. Le carbonate de potasse s'y dissout sensiblement, ainsi que le chlorure de sodium, et surtout le chlorure de calcium. Le chlorure de zinc s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le sublimé corrosif y est tellement soluble à chaud, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement.

Le chlore agit sur le glycol, mais moins énergiquement que sur l'alcool.

Il se forme dans le contact de ces deux corps des produits chlorés et non chlorés, les premiers bouillant entre 108 et 200 degrés, les seconds vers 200 degrés et au-dessus. Au nombre de ces derniers se trouve un liquide oléagineux, bouillant à 240 degrés. Sa composition, représentée par la formule



$$C^{12}H^{12}O^{8},$$

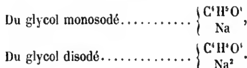
prouve qu'il dérive de 3 molécules de glycol. En effet, on aurait



$$3(C^{4}H^{6}O^{4}) + 2Cl = C^{12}H^{12}O^{8} + 2HCl + 2H^{2}O^{2}.$$

Il se mélange à l'acide sulfurique en s'échauffant beaucoup et se colorant à peine; il se forme dans cette circonstance un acide analogue à l'acide sulfovinique.

Lorsqu'on projette un globule de potassium dans du glycol, une vive action se manifeste, et la masse noircit. Avec le sodium, l'action est plus calme, le métal disparaît graduellement, et la liqueur reste complétement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. On obtient dans cette réaction deux produits distincts, savoir :



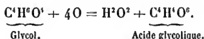
Du glycol monosodé........... $\left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{5}O^{4} \\ Na \end{matrix} \right.$,

Du glycol disodé.............. $\left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{4}O^{4} \\ Na^{2} \end{matrix} \right.$.

§ 544. Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une goutte de glycol, la température s'élève immédiatement, des vapeurs blanches se dégagent, une odeur de caramel se manifeste, le noir de platine rougit en quelques points, et le glycol disparaît bientôt en donnant naissance à des produits volatils, parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

En remplaçant le glycol anhydre par une dissolution de cette substance, dans trois fois environ son volume d'eau, humectant le noir de platine avec ce mélange qu'on dispose dans un matras préalablement rempli d'acide carbonique, et dans lequel on ne fait arriver l'air qu'ultérieurement et d'une manière très-lente, l'oxydation marche régulièrement, et le glycol se convertit presque entièrement en acide glycolique. Cette réaction, comparable à celle que nous présente l'alcool placé dans les mêmes circon-

stances, peut s'expliquer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 4O = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}}.$$

L'acide nitrique oxyde le glycol très-énergiquement. Emploie-t-on l'acide fumant, l'action est des plus vives, des torrents de vapeurs nitreuses se dégagent, et l'on obtient une abondante cristallisation d'acide oxalique. Avec l'acide ordinaire, l'action est beaucoup plus faible : il se forme, dans ce cas, de l'acide glycolique, mais l'acide oxalique est le produit principal de la réaction. La formation de ce dernier produit peut s'expliquer au moyen de l'équation



$$C^4H^6O^4 + 8O = 2H^2O^2 + C^4H^2O^8.$$

En employant de l'acide très-dilué, l'action exige un temps considérable pour s'accomplir entièrement ; le produit dominant est alors l'acide glycolique, mais on constate encore la production d'une petite quantité d'acide oxalique.

Il se formerait, en outre, dans cette réaction, suivant M. Debus, une petite quantité d'acide glyoxylique



$$C^4H^2O^6$$

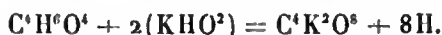
et de glyoxal



$$C^4H^2O^4,$$

substance qui se comporte à la manière des aldéhydes.

L'hydrate de potasse, à la température de 250 degrés, oxyde énergiquement le glycol, de l'hydrogène se dégage, il se forme une petite quantité de carbonate et de glycolate alcalin ; le produit principal est encore ici de l'oxalate de potasse. L'équation suivante rend parfaitement compte de la réaction :



$$C^4H^6O^4 + 2(KHO^2) = C^4K^2O^8 + 8H.$$

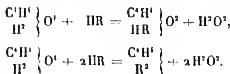
Chauffé avec 3 à 4 fois son poids de chlorure de zinc, le glycol perd H^2O^2 et se transforme en aldéhyde vinique ; on observe en même temps la formation d'une substance âcre, bouillant un peu au-dessus de 100 degrés, qui paraît être l'aldéhyde crotonique.

Le glycol décompose l'acide oxalique à la manière de la glycérine ; il le dédouble, vers 100 degrés, en 1 mélange d'acides carbonique et formique.

Éthers simples du glycol.

Action des hydracides sur le glycol.

§ 545. Les hydracides, par leur action sur le glycol, donnent chacun naissance à deux produits distincts qui dérivent de cette substance par l'élimination successive de HO^2 et $2HO^2$ et substitution de 1 ou 2 équivalents du radical de l'hydracide. C'est ce qu'expriment les deux équations suivantes :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + HR = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ HR \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O^2,$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2HR = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ R^2 \end{matrix}\right\} + 2H^2O^2.$$

Glycols chlorhydriques.

§ 546. Du glycol saturé de gaz chlorhydrique étant introduit dans un tube qu'on scelle à la lampe, on le chauffe au bain-marie pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, l'acide ayant disparu, le liquide est saturé de nouveau, puis chauffé. Le même traitement étant répété plusieurs fois, on obtient finalement une liqueur acide.

En soumettant ce produit brut à des distillations fractionnées, on finit par obtenir un liquide qui bout régulièrement à 128 degrés.

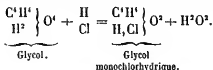
Ce liquide est incolore, neutre au goût, et soluble en toutes proportions dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe et qu'on approche de sa vapeur un corps en ignition, il brûle avec une flamme bordée de vert.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^4H^5ClO^2.$$

Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation

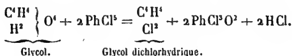


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H,Cl \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + H^2O^2.$$

Il prend également naissance par l'union de l'éthylène et de l'acide hypochloreux, ainsi que nous l'avons vu § 65.

Le perchlorure de phosphore réagit très-énergiquement sur le glycol ; d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique se dégagent, et, pour éviter une action trop violente, il est nécessaire d'entourer d'un mélange réfrigérant la cornue qui contient cette substance. A mesure que l'on ajoute le chlorure, le mélange s'épaissit, et vers la fin, loin de refroidir, il est bon de chauffer légèrement. Lorsque la réaction est complète, on soumet à la distillation fractionnée le liquide que renferme le vase distillatoire, en recueillant à part ce qui se passe au-dessous de 100 degrés ; les portions qui distillent au-dessus consistent presque exclusivement en chloroxyde de phosphore. Les premières parties sont formées par un mélange de ce chloroxyde avec un produit renfermant du carbone, de l'hydrogène et du chlore, qui bout à 84 degrés, et présente la composition et les propriétés de la liqueur des Hollandais : c'est le glycol dichlorhydrique.

Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation



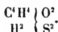
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + 2\,PhCl^5 = \underbrace{\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl^2 \end{matrix}}_{\text{Glycol dichlorhydrique.}} + 2\,PhCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

Les acides bromhydrique et iodhydrique fournissent, par leur contact avec le glycol, des produits tout semblables.

En chauffant pendant un quart d'heure environ la monochlorhydrine glycolique avec une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient un sel de potasse qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit par l'évaporation un liquide huileux, qui n'est autre que la *monosulfhydrine du glycol.*

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, huileux, plus pesant que l'eau, dont l'odeur rappelle celle du mercaptan. Peu soluble dans l'eau, moins encore dans l'éther, ce composé se dissout en forte proportion dans l'alcool.

Sa composition est représentée par la formule

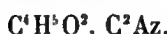


$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ S^2 \end{matrix}.$$

Traité par l'acide nitrique, il donne de l'acide isethionique.

Sa dissolution détermine, dans les solutions de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent, des précipités tantôt floconneux, tantôt grenus, quelquefois visqueux.

Par sa réaction sur le cyanure de potassium, la monochlorhydrine du glycol donne naissance à de la *monocyanhydrine*

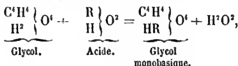


$$C^4H^5O^2,\ C^2Az.$$

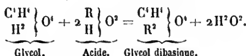
Éthers composés du glycol.

Action des oxacides sur le glycol.

§ 547. Lorsqu'on fait agir un acide monobasique sur le glycol dans des tubes scellés à la lampe à des températures comprises entre 150 et 200 degrés, on peut obtenir deux produits distincts dérivant du glycol par l'élimination de 1 ou 2 équivalents d'hydrogène auxquels se substituent 1 ou 2 équivalents du radical de l'acide ; c'est ce qu'expriment les équations



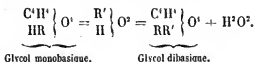
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ HR \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol monobasique.}} + H^2O^2,$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + 2\underbrace{\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ R^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol dibasique.}} + 2H^2O^2.$$

En faisant agir sur le premier de ces dérivés un acide différent

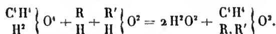
de celui qui a servi à le former, on obtient un second composé, véritable éther mixte, renfermant deux radicaux d'acide :



$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\HR\end{matrix}\right\}O^4=\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}C^4H^4\\RR'\end{matrix}\right\}O^4+H^2O^2.$$

En faisant agir tout à la fois sur le glycol un hydracide et un oxacide, on obtient des composés mixtes qui dérivent de cet alcool par la substitution du radical de l'hydracide à HO^2 et par la substitution du radical de l'oxacide au second des 2 équivalents d'hydrogène disponibles.

La réaction peut s'exprimer de la manière suivante :



$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+\begin{matrix}R\\H\end{matrix}+\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O^2=2\,H^2O^2+\left.\begin{matrix}C^4H^4\\R,R'\end{matrix}\right\}O^2.$$

On arriverait au même résultat en faisant agir l'hydracide sur le glycol monobasique; ou bien encore, suivant M. Lourenço, en faisant agir le chlorure ou le bromure du radical d'acide sur le glycol normal.

Glycols nitriques.

§ 548. Nous avons dit plus haut, § 544, que lorsqu'on fait agir l'acide nitrique fumant sur le glycol il s'établit une action des plus vives, cette substance se changeant entièrement en acide oxalique; que lorsqu'on remplaçait l'acide concentré par de l'acide étendu, la réaction se produisait avec lenteur et que cette fois il se formait, indépendamment de l'acide oxalique, une certaine quantité d'acide glycolique, sans que dans l'un et l'autre cas on ait mentionné la formation d'un composé nitrique.

M. L. Henry, qui a repris postérieurement cette étude, a pu réaliser la production des deux glycols nitriques, que la théorie faisait prévoir.

Glycol mononitrique.

549. Ce composé s'obtient par l'action du glycol monobromhydrique sur l'azotate d'argent. En effet on a



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ HBr \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 = AgBr + \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H, AzO^4. \end{matrix}\right\} O^4.$$

La réaction s'effectue rapidement; pour la modérer, il est bon de dissoudre le glycol bromhydrique dans de l'éther anhydre; elle s'accomplit d'une manière complète en maintenant pendant quelque temps, dans un bain d'eau tiède, le vase qui renferme les matières et qu'il faut avoir soin de faire communiquer avec un appareil à reflux.

Le liquide éthéré séparé par la filtration, soumis à l'évaporation spontanée, traité par le carbonate de potasse et desséché sur du sulfate de soude anhydre, est repris par l'éther qui, cette fois, l'abandonne dans un état de pureté parfaite par l'évaporation.

Le *glycol mononitrique* est un liquide légèrement ambré, mobile, exhalant une légère odeur de fruit.

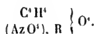
Sa saveur est sucrée et piquante. Sa densité est de 1,31 à 11 degrés.

Il brûle à la manière des éthers nitriques. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Une solution aqueuse de potasse le saponifie en régénérant le glycol.

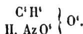
Il se dissout en s'échauffant dans l'acide nitrique concentré; de l'acide sulfurique ajouté à la liqueur en sépare du glycol dinitrique.

Les chlorures des radicaux d'acides agissent sur cet éther en donnant naissance à des composés mixtes renfermant le radical de l'acide et la vapeur nitreuse, qu'on peut par suite formuler ainsi :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (AzO^4), R \end{matrix}\right\} O^4.$$

La composition du glycol mononitrique est représentée par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H,\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Glycol dinitrique.

§ 550. La préparation du *glycol dinitrique* est des plus simples. On pourrait dissoudre le glycol dans l'acide nitrique fumant et précipiter le produit formé par l'acide sulfurique.

Il est préférable de verser petit à petit le glycol dans la liqueur sulfuronitrique, en ayant soin d'agiter après chaque addition et de bien refroidir le mélange. Le glycol dinitrique formé surnage le mélange acide.

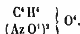
On le purifie par un lavage à l'eau qu'on fait suivre d'une digestion avec une solution de carbonate de soude, ce qui le débarrasse de toute trace d'acide; on le dessèche enfin sur du chlorure de calcium anhydre.

Le glycol dinitrique est un liquide incolore, mobile, sans odeur bien sensible. Sa saveur est douceâtre et sucrée. Sa densité est de 1,484 à 8 degrés.

Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout abondamment dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps est éminemment explosible, ainsi qu'il résulte des recherches de M. Champion, qui ont été exécutées en France à l'époque même où M. Henry s'en occupait en Belgique. Comme les dérivés nitriques, en général, il exerce une action toxique sur l'économie.

Sa composition est exprimée par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (AzO^4)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

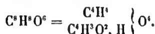
Glycols acétiques.

Glycol monoacétique.

§ 551. Lorsqu'on fait agir le bromure d'éthylène sur une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, il se dépose, suivant M. Atkinson, du bromure de potassium, tandis que l'alcool retient en dissolution de l'acide acétique libre, de l'éther acétique et du glycol monoacétique. On sépare facilement ce dernier des deux autres produits au moyen d'une rectification ménagée.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau. Il bout à 182 degrés. Les alcalis le saponifient aisément.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^8H^8O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2,\ H \end{matrix}\right\} O^4.$$

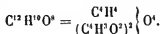
Glycol diacétique.

§ 552. Nous avons décrit la préparation de ce produit en traitant de celle du glycol d'une façon assez détaillée pour n'avoir pas besoin d'y revenir.

Pur, le glycol diacétique est un liquide neutre, incolore, doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout lorsqu'on le chauffe. Sa densité à zéro est de 1,128. Il bout entre 186 et 187 degrés.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il exige sept fois son volume d'eau à 22 degrés pour se dissoudre complétement. Le chlorure de calcium le sépare entièrement de cette dissolution. Les alcalis le saponifient aisément.

Sa composition est représentée par la formule



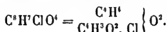
$$C^{12}H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Glycol chloroacétique.

§ 553. Ce composé s'obtient soit en faisant agir sur le glycol, à la chaleur du bain-marie, un mélange d'acides acétique et chlorhydrique, la chauffe étant prolongée pendant quelques heures, soit en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans de la monoacétine chauffée à 100 degrés. On pourrait encore l'obtenir par l'action du chlorure d'acétyle sur le glycol.

C'est un liquide incolore dont la densité est de 1,178. Il bout à 145 degrés. L'eau froide est sans action sur lui, l'eau bouillante ne le décompose que très-difficilement.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^8H^7ClO^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2,\ Cl \end{matrix}\right\} O^2.$$

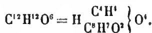
Glycols butyriques.

Glycol monobutyrique.

§ 554. Ce composé s'obtient en chauffant à 200 degrés dans un tube scellé à la lampe des quantités équivalentes de glycol et d'acide butyrique pur.

C'est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, qu'il surnage; abandonné au contact de ce liquide, il lui communique bientôt une réaction acide par suite d'une décomposition partielle. A peine soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout vers 220 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{12}O^6 = H\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

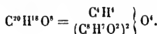
Glycol dibutyrique.

§ 555. Ce composé se prépare par un procédé tout semblable à celui dont on se sert pour obtenir le glycol diacétique; il suffit

de remplacer l'acétate par le butyrate d'argent. On épuise le produit de la réaction par l'éther, puis on distille au bain-marie la dissolution éthérée. Le résidu chauffé à feu nu passe, pour la majeure partie, entre 230 et 240 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur butyrique prononcée, qu'il communique à la peau d'une manière très-persistante. Sa densité à zéro est de 1,024. Complétement insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout vers 240 degrés et distille sans éprouver d'altération.

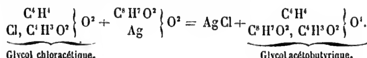
Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{20}H^{18}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^8H^7O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Glycol acétobutyrique.

556. Ce composé prend naissance par l'action réciproque du butyrate d'argent et du glycol chloracétique employés à équivalents égaux, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl, C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol chloracétique.}} + \left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 = AgCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2, C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^4.}_{\text{Glycol acétobutyrique.}}$$

C'est un liquide oléagineux, dont la saveur est amère et piquante.

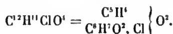
Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool. Il bout vers 210 à 215 degrés.

Glycol chlorobutyrique.

§ 557. Ce composé s'obtient de la même manière que le glycol chloracétique : il suffit de remplacer l'acide acétique par l'acide butyrique ou le chlorure d'acétyle par le chlorure de butyrile.

C'est un liquide incolore, dont la saveur est piquante et amère. Il bout à 180 degrés. Sa densité est de 1,085. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool.

Sa composition est représentée par la formule



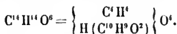
$$C^{12}H^{11}ClO^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2, Cl \end{matrix}\right\} O^2.$$

Glycols valériques.

Glycol monovalérique.

§ 558. Ce composé se prépare de la même manière que le glycol monobutyrique; il présente les analogies les plus manifestes avec ce dernier. C'est un liquide incolore, huileux, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il exhale l'odeur de l'acide valérique d'une manière très-prononcée.

Sa composition est exprimée par la formule



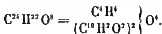
$$C^{14}H^{14}O^6 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ H\,(C^{10}H^9O^2) \end{matrix}\right\} O^4.$$

Glycol divalérique.

§ 559. Ce composé, qui se prépare exactement à la façon du glycol diacétique, se présente sous la forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant vers 255 degrés.

L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

Sa composition est représentée par la formule



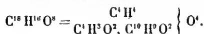
$$C^{24}H^{22}O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^{10}H^9O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Glycol acétovalérique.

Ce composé s'obtient en traitant le glycol monoacétique par l'acide valérique. C'est un liquide huileux, incolore, neutre, bouillant vers 230 degrés.

Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Sa composition est représentée par la formule

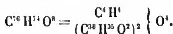


$$C^{18}H^{16}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ C^{4}H^{3}O^{2},\ C^{10}H^{9}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Glycol distéarique.

§ 560. En remplaçant les sels d'argent précédents par le stéarate, on obtient une combinaison correspondante qui n'en diffère que par la substitution du radical stéaryle à l'acétyle. On retire le produit ainsi formé par des lavages à l'éther et par l'évaporation de la liqueur filtrée. Le glycol distéarique se sépare alors sous la forme de paillettes brillantes, légères, fusibles à 76 degrés, présentant la plus grande ressemblance avec la stéarine.

Sa composition est représentée par la formule



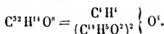
$$C^{76}H^{74}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ (C^{38}H^{35}O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Glycol dibenzoïque.

§ 561. Ce composé se prépare à la manière des précédents en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le benzoate d'argent. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther, et la liqueur filtrée soumise à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui se séparent sont comprimés dans des doubles de papier buvard; on les redissout de nouveau dans l'éther.

Par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, le glycol dibenzoïque se sépare sous la forme de prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores. Ces cristaux fondent à 67 degrés en un liquide incolore, qui, pour se volatiliser, exige une température supérieure au point d'ébullition du mercure et distille sans altération.

La composition de cette substance est exprimée par la formule



$$C^{32}H^{14}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ (C^{14}H^{5}O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

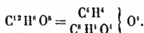
L'acide benzoïque se comporte à l'égard du glycol d'une tout autre façon que les acides du groupe acétique. En effet, maintient-on pendant longtemps à 200 degrés un mélange d'acide benzoïque et de glycol, ce dernier étant employé en excès, on n'obtient jamais que le glycol dibenzoïque.

Glycol succinique.

§ 562. L'acide succinique, insoluble dans le glycol froid, s'y dissout complétement vers 150 degrés et donne un liquide huileux, fortement acide, qui se prend au bout de vingt-quatre heures en une masse de petits cristaux. C'est l'*acide succinoéthylénique*.

Cet acide, soumis à une température voisine de 300 degrés, perd de l'eau laissant un résidu qui cristallise par le refroidissement. Ce produit, qu'on débarrasse de l'acide succinique libre par un lavage à l'eau bouillante, dans laquelle il est insoluble, se dissout dans l'éther et l'alcool d'où il se sépare en très-petits cristaux. Ce dernier est le *glycol succinique*.

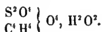
Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{12}H^8O^8 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\\ C^8H^4O^4\end{matrix}\right\} O^4.$$

§ 563. Lorsqu'on chauffe le glycol avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, équivalent à équivalent, on obtient un acide sulfoconjugué qu'on peut séparer en étendant d'eau la liqueur acide et la saturant, soit par du carbonate de baryte, soit par du carbonate de plomb.

Les sulfoglycolates purifiés par cristallisation étant redissous dans l'eau, il suffira de traiter le premier par l'acide sulfurique; le second par l'acide sulfhydrique pour en isoler l'acide *sulfoglycolique* ou *éthylénosulfurique*



$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\ C^4H^4\end{matrix}\right\} O^4,\ H^2O^2.$$

L'oxalate d'argent traité par le bromure d'éthylène donne un produit liquide, insoluble dans l'eau, doué d'une saveur sucrée

particulière, bouillant à une température élevée, mais se décomposant en partie. L'ammoniaque le décompose instantanément en donnant un abondant précipité d'oxamide.

Dérivés éthylés du glycol.

§ 564. De même qu'on peut remplacer les 2 équivalents disponibles d'hydrogène du glycol, soit partiellement, soit en totalité, par des radicaux d'acide, on peut également substituer à ces 2 équivalents d'hydrogène des radicaux alcooliques. On obtient ainsi des composés qu'on désigne sous les noms de *glycol monoéthylique, glycol diéthylique,* dans le cas particulier de l'éthyle.

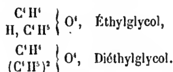
Le premier de ces composés s'obtient en chauffant au bainmarie dans un appareil à reflux un mélange à équivalents égaux d'iodure d'éthyle et de glycol monosodé. L'action étant terminée au bout de quelques heures, on distille au bain d'huile ; on obtient de la sorte un liquide dont la majeure partie distille entre 135 et 140 degrés.

Le *glycol monoéthylique* est un liquide limpide, incolore, doué d'une odeur éthérée agréable. Il bout à 135 degrés.

Le second de ces composés, le *glycol diéthylique,* s'obtiendrait en faisant agir l'iodure d'éthyle sur le glycol disodé.

C'est un liquide incolore très-mobile, dont l'odeur éthérée est fort agréable. Il bout à 123°,5 comme son isomère l'acétal. Sa densité est de 0,799 à zéro.

Ces composés sont représentés par les formules



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H, C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^4, \quad \text{Éthylglycol,}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^4, \quad \text{Diéthylglycol.}$$

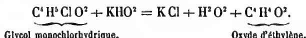
En remplaçant l'iodure d'éthyle par les iodures des différents radicaux alcooliques, on obtiendrait les *glycols mono* et *diméthyliques, mono* et *diamyliques,* etc.

§ 565. De même qu'à l'alcool se rattache un produit désigné

sous le nom d'*éther* qui n'en diffère que par les éléments de l'eau, de même on devrait pouvoir faire dériver du glycol deux éthers distincts en raison de sa nature diatomique. Un seul de ces composés a pu jusqu'à présent être isolé, c'est celui qui dérive du glycol par la soustraction de 2 molécules d'hydrogène et 2 molécules d'oxygène à l'état d'eau. M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ces divers composés, désigne ce produit sous le nom d'*oxyde d'éthylène*. Je me propose d'entrer dans quelques détails à l'égard de cette intéressante substance, en raison de son importance théorique.

Oxyde d'éthylène.

§ 566. Ce composé prend naissance dans l'action réciproque du glycol monochlorhydrique et de la potasse caustique. L'action est instantanée ; du chlorure de potassium se sépare, tandis qu'il se dégage une vapeur combustible brûlant à la manière du gaz oléfiant. La formation de ce produit s'explique facilement dans ces circonstances. En effet, on a



$$\underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

On condense ce produit dans un récipient, entouré d'un mélange réfrigérant, renfermant quelques fragments de chlorure de calcium anhydre sur lequel on le distille ensuite.

Ce produit, isomère de l'aldéhyde et présentant le même groupement mécanique que cette substance, s'en distingue néanmoins par quelques propriétés bien tranchées. C'est ainsi qu'il bout à 13°,5, tandis que l'aldéhyde bout à 21 degrés.

A l'état de pureté, ce corps présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, très-mobile, dont la densité est de 0,894 à zéro.

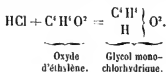
Il se mêle en toutes proportions à l'eau, mais paraît, vers zéro, former avec elle un hydrate défini. Il réduit l'azotate d'argent et s'oxyde rapidement sous l'influence du noir de platine. C'est de l'acide glycolique qui prend naissance dans cette cir-

constance et non de l'acide acétique, ainsi qu'il arrive avec l'aldéhyde. Néanmoins, comme cette dernière, il se transforme en alcool sous l'influence do l'hydrogène naissant, et comme elle il s'unit également aux bisulfites alcalins.

Le brome s'y combine directement à froid et donne naissance à des cristaux rouge-rubis qui sont un *dibromure de dioxyéthylène*.

Le perchlorure de phosphore l'attaquo énergiquement en produisant du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'éthylène. On sait que, dans les mêmes circonstances, l'aldéhyde se transforme en chlorure d'éthylidène.

§ 567. L'oxyde d'éthylène, isomère de l'aldéhyde, possède les propriétés d'une véritable base ; il se combine directement à l'acide chlorhydrique et lo neutralise. Le produit qui prend naissance dans cette circonstance est le glycol monochlorhydrique ; il se forme par une simple addition des deux corps mis en présence



$$HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}.$$

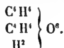
L'acide acétique se combine aussi directement avec l'oxyde d'éthylène. On obtient ainsi du glycol acétique bouillant vers 185 degrés. Il distille à une température beaucoup plus élevée un produit que M. Wurtz considère comme un acétate basique d'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène se combine directement à l'eau pour régénérer le glycol. Cette synthèse peut s'opérer facilement en chauffant pendant quelques jours un mélange d'oxyde d'éthylène et d'eau dans un matras très-fort scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée. Soumis à une distillation fractionnée, il fournit d'abord du glycol pur, puis le point d'ébullition monte rapidement jusqu'à 260 degrés. Ce qui distille alors est un composé découvert par M. Loureuço et dont la composition, exprimée par la formule



$$C^8H^{10}O^6,$$

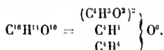
peut être envisagée comme constituée de la manière suivante :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Ce composé s'obtient très-facilement et en abondance lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie un mélange d'oxyde d'éthylène et de glycol.

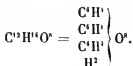
M. Wurtz pense que l'acétate basique mentionné plus haut doit être représenté par la formule



$$C^{16}H^{14}O^{10} = \left.\begin{matrix} (C^4H^3O^2)^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} O^6.$$

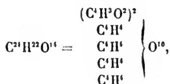
Si, lorsqu'il ne passe plus de liquide à 260 degrés, on change de récipient en continuant toujours à chauffer, on recueille à 290 degrés une proportion très-notable d'un produit excessivement visqueux, parfaitement incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais entièrement dépourvu de saveur sucrée. Ce nouveau composé paraît résulter de la combinaison de 2 atomes d'oxyde d'éthylène avec 1 atome de glycol.

Sa composition peut, en effet, s'exprimer par la formule



$$C^{12}H^{14}O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^8.$$

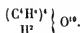
Enfin il distille, au-dessus de 300 degrés, un liquide incolore et épais qui n'est autre qu'un acétate particulier



$$C^{24}H^{22}O^{14} = \left.\begin{matrix} (C^4H^3O^2)^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} O^{10},$$

d'où l'on peut extraire, au moyen de la baryte caustique, un

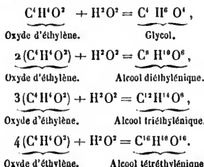
composé de la forme



$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^4\\ H^2\end{matrix}\right\}O^{10}.$$

On voit donc que 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxyde d'éthylène fixant 1 équivalent d'eau peuvent engendrer une série de composés de plus en plus compliqués, quoique présentant une très-grande simplicité dans leur constitution ainsi que dans leur mode de formation.

On obtient ainsi



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}},$$

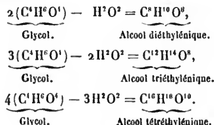
$$\underbrace{2(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}},$$

$$\underbrace{3(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}O^8}_{\text{Alcool triéthylénique.}},$$

$$\underbrace{4(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}O^{10}}_{\text{Alcool tétréthylénique.}}.$$

Ces différents produits peuvent être considérés comme des alcools polyatomiques résultant des condensations successives que subit la molécule d'oxyde d'éthylène au moment de sa combinaison avec l'eau.

Ces mêmes composés pourraient également se dériver de 2, 3, 4 molécules de glycol condensées en une seule, avec séparation de 1, 2, 3 et 4 molécules d'eau, comme le démontrent les équations suivantes :



$$\underbrace{2(C^4H^6O^4)}_{\text{Glycol.}} - H^2O^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}},$$

$$\underbrace{3(C^4H^6O^4)}_{\text{Glycol.}} - 2H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}O^8}_{\text{Alcool triéthylénique.}},$$

$$\underbrace{4(C^4H^6O^4)}_{\text{Glycol.}} - 3H^2O^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}O^{10}}_{\text{Alcool tétréthylénique.}}.$$

. . . .

Lorsqu'on fait agir l'acide acétique en excès sur le glycol et qu'on opère sur des quantités de matière un peu considérables, on obtient des acétates de ces divers alcools, d'où l'on peut, au moyen de la saponification, les retirer dans un grand état de pureté.

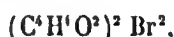
L'oxyde d'éthylène s'unit directement à l'ammoniaque ainsi qu'il le fait avec l'eau ; la combinaison s'effectue directement avec dégagement de chaleur. On obtient ainsi, par simple accouplement des deux produits mis en présence sans élimination d'aucune substance, des bases très-énergiques, résultant, à la manière des alcools polyéthyléniques, de l'association d'une molécule d'ammoniaque avec une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène condensées en une seule.

Je reviendrai sur ces composés intéressants dans le Chapitre où je traiterai de l'histoire des alcaloïdes.

Dioxyéthylène.

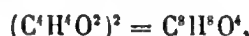
§ 568. Nous avons vu plus haut que le brome pouvait s'unir avec l'oxyde d'éthylène à basse température, en donnant des cristaux rouges.

Ces derniers, qui constituent un dibromure de dioxyéthylène, représenté par la formule



$$(C^4H^4O^2)^2\,Br^2,$$

perdent facilement leur brome en présence de certains métaux et notamment du mercure, et se scindent en brome, qui s'unit au métal, et en dioxyéthylène



$$(C^4H^4O^2)^2 = C^8H^8O^4,$$

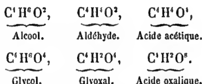
qu'on peut condenser dans un récipient.

Le dioxyéthylène, solide à une basse température, fond à + 9° et se résout en un liquide incolore dont l'odeur faible et agréable a quelque chose d'éthéré. Sa densité est de 1,048. Il bout à 102 degrés. L'alcool et l'éther ne le dissolvent pas. Chauffé à 120 degrés avec l'acide acétique anhydre, il s'y unit facilement ; il se combine

avec peine, au contraire, à l'acide acétique cristallisable. Il ne forme pas de combinaison avec l'ammoniaque.

Ce composé paraît être l'anhydride du glycol diéthylénique.

§ 569. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'alcool à la température ordinaire, il se forme, indépendamment des diverses substances que nous avons signalées § 264 et 266, deux nouveaux produits découverts par M. Debus, qui se rattachent étroitement au glycol. Il les désigne sous les noms de *glyoxal* et d'*acide glyoxylique*. Il existerait, suivant ce chimiste, entre le glyoxal, l'acide oxalique et le glycol, des relations analogues à celles qu'on observe entre l'aldéhyde, l'acide acétique et l'alcool. En effet, on a



$C^4H^6O^2$,	$C^4H^4O^2$,	$C^4H^4O^4$,
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.
$C^4H^6O^4$,	$C^4H^2O^4$,	$C^4H^2O^8$.
Glycol.	Glyoxal.	Acide oxalique.

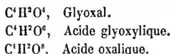
Le glycol et le glyoxal se transforment, en outre, tous deux en acide glycolique : le premier par oxydation, le second par fixation d'eau.

L'acide glyoxylique, produit intermédiaire entre le glyoxal et l'acide oxalique, aurait une composition représentée par la formule



$$C^4H^2O^6.$$

On peut lui donner naissance en traitant le glyoxal par de l'acide azotique très-étendu. On a



$C^4H^2O^4$, Glyoxal.
$C^4H^2O^6$, Acide glyoxylique.
$C^4H^2O^8$, Acide oxalique.

Le *glyoxal* est une substance solide amorphe, transparente, de couleur jaunâtre, qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les alcalis caustiques transforment immédiatement le glyoxal en glycolate. Il forme un miroir métallique avec l'azotate d'argent ammoniacal.

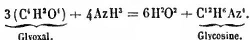
L'ammoniaque exerce sur le glyoxal une action fort remarquable. Mélange-t-on une dissolution sirupeuse de ce corps avec trois fois son volume d'une dissolution concentrée et chaude d'ammoniaque, la liqueur se colore en brun en même temps qu'une légère effervescence se manifeste, et bientôt il se sépare de petites aiguilles dont la proportion augmente en abandonnant pendant quelque temps ce mélange à une température de 60 à 70 degrés.

M. Debus donne à cette substance, qui possède des propriétés basiques, le nom de *glycosine*. La formation de ce produit, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^{6}Az^{4},$$

peut s'exprimer au moyen de l'équation



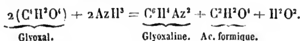
$$\underbrace{3(C^{4}H^{2}O^{4})}_{\text{Glyoxal.}} + 4AzH^{3} = 6H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}Az^{4}}_{\text{Glycosine.}}.$$

Cette transformation est analogue à celle de l'essence d'amandes amères en amarine et du furfurol en furfurine.

L'eau mère d'où cette base s'est déposée, étant évaporée à siccité, laisse un résidu brun. En le traitant par une dissolution saturée d'acide oxalique en excès, on obtient un sel qui, purifié par le charbon animal et par plusieurs cristallisations, forme des prismes incolores plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

En décomposant cette dissolution par la craie, de l'oxalate de chaux se dépose, et la liqueur filtrée fournit, par l'évaporation, des cristaux disposés en faisceaux. C'est la base libre que M. Debus désigne sous le nom de *glyoxaline*.

Sa formation est exprimée par la formule



$$\underbrace{2(C^{4}H^{2}O^{4})}_{\text{Glyoxal.}} + 2AzH^{3} = \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}}_{\text{Glyoxaline.}} + \underbrace{C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} + H^{2}O^{2}.$$

PROPYLGLYCOL. (Éq. = 950 ou 76.)

§ 570. On peut concevoir l'existence de deux propylglycols. Celui que nous connaissons, et qui ne paraît être qu'un isomère

du véritable homologue du glycol normal, se prépare à la manière de ce dernier, en faisant réagir le bromure de propylène sur l'acétate d'argent et décomposant ensuite par un alcali le propylglycol acétique formé dans la réaction.

A l'état de pureté, ce propylglycol est un liquide incolore, inodore, visqueux, doué d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,051 à zéro et de 1,038 à 23 degrés.

Il bout entre 188 et 189 degrés et distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Sa densité de vapeur a été trouvée par expérience égale à 2,596.

Soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau, le propylglycol exige environ treize fois son volume d'éther pour se dissoudre.

Dans son contact avec le propylglycol, le sodium fournit des résultats analogues à ceux qu'il donne avec le glycol.

Lorsqu'on chauffe du propylglycol avec de l'acide azotique de concentration moyenne, une action très-vive se manifeste ; il se dégage des torrents de gaz formés de vapeurs nitreuses de bioxyde d'azote, d'azote libre et d'acide carbonique. La liqueur soumise à l'évaporation fournit une abondante cristallisation d'acide oxalique ; les eaux mères renferment de l'acide glycolique.

Remplace-t-on l'acide précédent par un acide plus étendu, l'acide oxalique apparaît encore, mais cette fois en petites proportions, tandis qu'il se forme une quantité notable d'acide glycolique. Détermine-t-on au contraire l'oxydation du propylglycol avec beaucoup de lenteur, en humectant par exemple du noir de platine avec du propylglycol dissous dans cinq à six fois son volume d'eau, les matières étant introduites dans un matras préalablement rempli d'acide carbonique et dans lequel on ne fait arriver l'air que par diffusion, on observe dans ces cas des résultats d'une grande netteté. Les progrès de l'oxydation se reconnaissent à l'acidité de plus en plus prononcée que présente le liquide qui mouille le platine. Dès qu'on la juge terminée, on traite par l'eau chaude la substance contenue dans le matras, on jette sur un filtre, puis on neutralise par la chaux la liqueur acide qui s'en écoule. Le liquide évaporé jusqu'à siccité fournit un résidu qu'on traite par l'alcool absolu. Une petite quantité de glycolate de

chaux reste indissoute, tandis que la liqueur alcoolique renferme un sel calcaire dont on peut retirer l'acide à l'aide de l'acide oxalique.

Neutralisé par du carbonate de zinc, ce produit donne par une concentration ménagée des cristaux qui présentent les propriétés et la composition de lactate de zinc.

La formation de l'acide lactique à l'aide du propylglycol, analogue à celle de l'acide glycolique par l'oxydation du glycol normal, s'explique facilement au moyen de l'équation



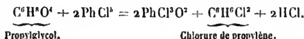
$$C^6H^8O^4 + O^4 = H^2O^2 + C^6H^6O^6.$$

Lorsque, dans cette oxydation lente du propylglycol, l'opération marche un peu trop énergiquement, le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique, qu'on peut facilement séparer de l'acide lactique en saturant ces acides par la chaux et reprenant par de l'alcool anhydre qui dissout le dernier sel seulement.

Lorsqu'on emploie le permanganate de potasse pour oxyder le propylglycol, encore bien qu'on fasse usage de liqueurs étendues et qu'on refroidisse le mélange, le produit consiste presque exclusivement en acétate de chaux. Dans toutes ces oxydations, il est curieux de voir avec quelle facilité 2 équivalents de carbone se séparent de la molécule du propylglycol, le résidu présentant une grande tendance à former des acides qui ne renferment que 4 équivalents de carbone, tels que les acides oxalique, glycolique, acétique.

L'hydrate de potasse agit énergiquement sur le propylglycol à la température de 250 degrés; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient une grande quantité d'oxalate de potasse; il se forme en outre une petite quantité d'une matière résineuse.

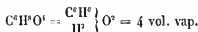
Le perchlorure de phosphore, se comporte avec le propylglycol de la même manière qu'avec le glycol ordinaire; on obtient, outre le chloroxyde de phosphore, un produit neutre bouillant vers 100 degrés, qui n'est autre que du chlorure de propylène. La formation de ces produits s'explique facilement au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}} + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + \underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de propylène.}} + 2HCl.$$

Dans son contact avec les acides, le propylglycol engendre une série de produits entièrement comparables à ceux que fournit le glycol et dont je me garderai bien de vous donner la description, la connaissance de ces composés ne présentant aucun intérêt, après celle que nous avons donnée des dérivés du glycol.

La composition du propylglycol est représentée par la formule



$$C^6H^8O^4 = \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Butylglycol. (Éq. = 1125 ou 90.)

§ 571. La préparation du butylglycol étant entièrement calquée sur celle de ses homologues, je ne crois pas devoir y revenir, car je n'aurais qu'à répéter sans aucun profit tout ce que j'ai dit précédemment.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, inodore, sirupeux, et possédant une saveur à la fois douce et aromatique. Sa densité à zéro est de 1,048. Il bout de 183 à 184 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 3,188.

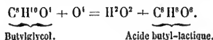
Le butylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solubilité dans l'éther le distingue nettement de ses deux homologues inférieurs qui s'y dissolvent à peine.

L'acide azotique, même très-dilué, décompose le butylglycol avec une grande énergie, des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance et la liqueur évaporée renferme de l'acide oxalique. Si l'on opère à froid avec de très-grandes précautions, on obtient un homologue de l'acide lactique, que M. Wurtz désigne sous le nom d'*acide butyl-lactique* et dont la composition est exprimée par la formule



$$C^8H^8O^6.$$

Sa formation peut se représenter facilement au moyen de l'équation

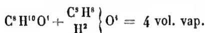


$$\underbrace{C^8H^{10}O^4}_{\text{Butylglycol.}} + O^4 = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{Acide butyl-lactique.}}$$

Les hydrates de potasse et de soude attaquent vivement le bu-

tylglycol à 250 degrés ; de l'hydrogène se dégage en abondance ; le résidu renferme de l'acide oxalique, et non de l'acide succinique, comme on aurait pu s'y attendre.

La composition du butylglycol est représentée par la formule



$$C^8H^{10}O^4 + \left.\begin{matrix}C^8H^8\\H^2\end{matrix}\right\} O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Les acides dans leur contact avec cette substance donnent naissance à des composés éthérés analogues à ceux que fournit le glycol.

L'hydrogénation de l'aldol opérée par l'amalgame de sodium fournit un butylglycol isomère du précédent.

AMYLGLYCOL. (Éq. = 1300 ou 104.)

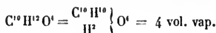
§ 572. Ce produit, qu'on obtient par le même procédé que les précédents, se présente sous la forme d'un liquide incolore, inodore et très-visqueux ; sa saveur, d'abord amère, présente un arrière-goût aromatique. Lorsqu'on le place dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il se prend en une masse solide, dure et transparente. Sa densité à zéro est de 0,987. Il bout à 177 degrés et distille sans altération. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

L'amylglycol étendu d'eau s'acidifie à l'air en présence du noir de platine. Quelque précaution qu'on prenne, avec quelque lenteur qu'on conduise l'opération, non-seulement on n'obtient pas d'acide correspondant à l'amylglycol, mais on ne recueille qu'une très-petite quantité d'un acide fixe, qui paraît être l'acide butyllactique. Le produit dominant de cette oxydation est l'acide carbonique. On voit qu'à mesure que le poids de l'équivalent du glycol que l'on considère s'élève, le phénomène présente de moins en moins de régularité ; c'est ainsi que, tandis que la conversion du glycol en acide glycolique s'effectue nettement, celle du propylglycol en acide lactique ne s'accomplit que dans des conditions toutes spéciales et que l'oxydation de l'amylglycol ne donne que des quantités insignifiantes d'un acide fixe de la série lactique.

L'acide azotique même dilué réagit vivement sur l'amylglycol et donne une certaine quantité d'acide butyl-lactique.

Les acides engendrent, par leur contact avec l'amylglycol, des composés analogues à ceux que fournit le glycol.

La composition de l'amylglycol est représentée par la formule

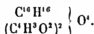


$$C^{10}H^{12}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Glycol octylique.

En chauffant à 100 degrés d'abord, puis ensuite à 120 degrés, un mélange d'acétate d'argent et de bromure d'octylène auquel on ajoute de l'acide acétique cristallisable, on détermine une réaction semblable à celle que nous avons signalée dans la préparation du glycol vinique.

En épuisant le résidu par l'éther, filtrant, chassant l'éther par l'application d'une douce chaleur et soumettant le liquide restant à des distillations fractionnées, on obtient un liquide incolore, huileux, possédant une saveur brûlante et une odeur aromatique qui n'est autre que le *diacétate d'octylglycol*



$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{16} \\ (C^{4}H^{3}O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

En saponifiant cet éther par la potasse ou par la baryte, on obtient l'*octylglycol,* qu'on purifie par des distillations fractionnées.

C'est un liquide incolore, inodore, de consistance huileuse. Sa saveur est brûlante et aromatique. Sa densité est de 0,932 à zéro. Il bout vers 237 degrés.

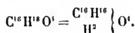
Sensiblement insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Ce composé reproduit, dans son contact avec les hydracides et les oxacides, les phénomènes que nous avons exposés en traitant du glycol.

La *chlorhydrine de l'octylglycol,* étant soumise à l'action de la potasse, fournit un homologue supérieur de l'oxyde d'éthylène, l'*oxyde d'octylène* liquide limpide, très-mobile, d'une

odeur aromatique, dont la densité est de 0,831 à 15 degrés et qui bout vers 145 degrés.

La composition de l'octylglycol est représentée par la formule



$$C^{16}H^{18}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{16} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

§ 573. Je vous ai fait remarquer, en terminant l'histoire des alcools, la régularité qu'on observe entre les points d'ébullition de ces différents produits et de leurs éthers. Nous avons vu qu'en passant d'un terme au suivant le point d'ébullition s'élève d'environ 18 degrés. Les différents acides composant une série homologue, tels que ceux de la série formique, nous offrent des résultats tout semblables, et il en est de même, comme nous aurons l'occasion de le constater plus d'une fois, de la plupart des séries homologues. Les glycols nous présentent précisément l'inverse, les points d'ébullition s'abaissant, au contraire, à mesure que le poids de l'équivalent s'élève. C'est ce dont on peut facilement se convaincre à l'inspection du tableau suivant :

	Points d'ébullition.
Glycol	197°,
Propylglycol.....	de 188 à 189°,
Butylglycol......	de 183 à 184°,
Amylglycol......	177°.

Cette décroissance du point d'ébullition dans des produits semblables, à mesure que le poids de la molécule augmente, semblerait bien indiquer qu'ils ne sont pas les véritables homologues du glycol vinique. Néanmoins, si l'on n'avait pas à invoquer des réactions décisives qui démontrent que cette homologie n'existe pas, le fait de la décroissance des points d'ébullition ne serait pas suffisant; et, en effet, je vous ai fait voir, § 189, en traitant de l'acétonitryle, que le point d'ébullition de ce composé s'abaissait d'autant plus que la proportion du chlore substitué à l'hydrogène qu'il renferme allait en augmentant, contrairement à ce qu'on observe dans les phénomènes de cette nature.

Glycols se rattachant à la série aromatique.

§ 574. En considérant le chlorobenzol comme le correspondant de la liqueur des Hollandais, MM. Limpricht et Wicke avaient été amenés à penser qu'en faisant agir ce produit sur l'éthylate de soude ou l'acétate d'argent on devrait obtenir des éthers analogues aux dérivés du glycol. L'expérience a permis, en effet, de réaliser la formation de produits présentant la composition prévue; mais la saponification de ces éthers, au lieu de donner naissance au glycol cherché, ne fournit que de l'aldéhyde benzoïque. Les composés formés dans les circonstances précédentes présentent l'analogie la plus étroite avec des produits de constitution semblable fournis par l'aldéhyde.

Le glycol benzoïque n'existe donc pas plus que le glycol méthylénique; néanmoins on connaît un glycol primaire se rattachant à la série aromatique, le *glycol tollylénique,* qu'on peut faire dériver du xylène, ainsi qu'il résulte des recherches si pleines d'intérêt de M. Grimaux, dont nous allons donner une analyse succincte.

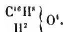
Glycol tollylénique. (Éq. = 138.)

§ 575. Lorsqu'on fait agir le chlore sur le xylène à 140 degrés, température à laquelle cet hydrocarbure se réduit en vapeur, on obtient un produit cristallisé, représenté par la formule



$$C^{16}H^{8}Cl^{2},$$

qu'on peut considérer comme l'éther dichlorhydrique d'un glycol correspondant



$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Pour obtenir ce dernier, il suffit de chauffer avec de l'eau dans des tubes scellés, entre 170 et 180 degrés, soit le chlorure précédent, soit le bromure correspondant. En employant 30 parties d'eau pour 1 partie de chlorure ou de bromure, la saponification est terminée dans l'espace de deux à trois heures.

La liqueur, parfaitement limpide, renferme en dissolution de l'acide chlorhydrique et du glycol tollylénique, qu'on ne saurait séparer l'un de l'autre par l'évaporation au bain-marie, l'acide chlorhydrique réagissant sur le glycol produit à mesure que la liqueur se concentre pour régénérer le chlorure de tollylène.

Pour obtenir le glycol tollylénique parfaitement pur, on concentre la liqueur précédente, soit par évaporation à l'air à la température ordinaire ou mieux encore dans le vide; on la sature par du carbonate de potasse, puis on l'agite avec de l'éther.

La solution éthérée, soumise à l'évaporation, laisse un résidu qu'on reprend par l'eau distillée bouillante; on filtre la solution aqueuse sur un filtre mouillé, puis on l'abandonne à l'évaporation dans le vide.

§ 576. Ainsi préparé, le glycol tollylénique se présente sous la forme d'aiguilles blanches opaques, entrelacées.

Il fond entre 112 et 113 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

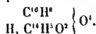
Oxydé par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, il donne naissance à de l'*acide téréphtalique*.

Lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse de ce glycol avec un grand excès d'acide chlorhydrique, elle se trouble bientôt et la vapeur aqueuse entraîne, en se dégageant, un liquide huileux qui ne tarde pas à se concréter et qui n'est autre que le chlorure de tollylène.

Les acides bromhydrique et iodhydrique se comportent de la même manière, en donnant naissance à du bromure et à de l'iodure de tollylène, qui sont également entraînés avec les vapeurs d'eau.

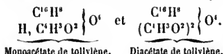
Le chlorure de tollylène, en réagissant pendant vingt-quatre heures au bain-marie sur une dissolution alcoolique de benzoate de soude, donne un abondant dépôt de chlorure de sodium, tandis que l'alcool retient en dissolution du *monobenzoate de tollylène,* qu'on sépare au moyen de la distillation. La matière, lavée avec une solution étendue de potasse, puis à l'eau pure, ne tarde pas à se concréter. On comprime la matière solide dans des doubles de papier buvard, on la dissout dans l'éther, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. On obtient

ainsi de longues aiguilles fines et légères. La composition de ce produit est représentée par la formule



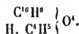
$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ H,\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

La réaction du chlorure ou du bromure de tollylène sur une solution alcoolique d'acétate de soude à 150 degrés fournit un mélange de monoacétate et de diacétate de tollylène



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ H,\ C^{4}H^{3}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}}_{\text{Monoacétate de tollylène.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ (C^{4}H^{3}O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.}_{\text{Diacétate de tollylène.}}$$

En chauffant pareillement du chlorure de tollylène avec une solution alcoolique très-concentrée de potasse, on obtient une *monoéthyline*



$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ H,\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

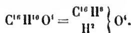
Cette dernière, chauffée avec du chlorure de benzoïle, fournit un éther mixte, la *benzoéthyline*



$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ C^{4}H^{5},\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Les faits que nous venons de rapporter suffisent, je crois, pour établir les fonctions du corps dont nous venons de tracer l'histoire et pour le placer au rang des glycols.

La composition du glycol tollylénique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{10}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{8} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Hydrobenzoïne ou glycol stilbénique. (Éq. = 214.)

§ 577. Ce composé, dont on doit la découverte à M. Zinin, s'obtient en dissolvant 4 parties d'aldéhyde benzoïque pure dans 6 parties d'alcool à 0,85, additionné de 4 parties du même alcool saturé de gaz chlorhydrique. On ajoute ensuite 1 partie de zinc en fine grenaille, et par petites portions à la fois, à ce mélange qui s'échauffe en prenant une coloration tantôt jaune, tantôt

verte. Dès que la réaction paraît terminée, on porte à l'ébullition le mélange auquel on ajoute un poids d'eau triple ou quadruple de celui de l'aldéhyde benzoïque employée. Cette addition détermine la séparation d'un liquide huileux qui ne tarde pas à se concréter par le refroidissement en cristaux assez durs.

La formation de l'hydrobenzoïne est toujours accompagnée de celle d'une proportion plus ou moins forte d'alcool benzylique, dont on la débarrasse par la compression entre des papiers absorbants.

Ce produit paraît encore prendre naissance, suivant M. Zinin, en même temps que l'alcool benzylique, en dissolvant la benzoïne dans la potasse à l'abri de l'air.

Ce composé, que M. Grimaux considère comme le glycol stilbénique, se sépare de sa dissolution alcoolique bouillante sous la forme de tables rhomboïdales. L'hydrobenzoïne fond à 136 degrés et bout au-dessus de 300 degrés ; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther surtout, à la température d'ébullition de ces liquides.

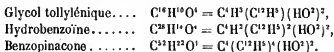
Une solution aqueuse ou alcoolique de potasse ne l'attaque pas. L'acide azotique du commerce réagit sur l'hydrobenzoïne, à l'aide d'une douce chaleur, et la convertit en benzoïne ; en prolongeant l'action et ajoutant de l'acide plus concentré, cette dernière se change finalement en benzyle.

La composition de l'hydrobenzoïne est représentée par la formule



$$C^{28}H^{14}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{28}H^{12} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

§ 578. D'après M. Grimaux, à qui l'on doit tant d'intéressantes observations sur les composés du groupe aromatique, le glycol tollylénique, l'hydrobenzoïne et la benzopinacone constitueraient, le premier un glycol primaire, le second un glycol secondaire, et le troisième un glycol tertiaire, qu'on peut formuler ainsi :



Glycol tollylénique....	$C^{16}H^{10}O^{4} = C^{4}H^{3}(C^{12}H^{5})(HO^{2})^{2}$,
Hydrobenzoïne.......	$C^{28}H^{14}O^{4} = C^{4}H^{2}(C^{12}H^{5})^{2}(HO^{2})^{2}$,
Benzopinacone.......	$C^{52}H^{22}O^{4} = C^{4}(C^{12}H^{5})^{4}(HO^{2})^{2}$.



CHAPITRE XI.

PHÉNOLS DIATOMIQUES.

Pyrocatéchine. — Résorcine. — Hydroquinone; mode de préparation, propriétés. — Orcine. Extraction de l'orcine des lichens. Synthèse de cette substance. Propriétés de l'orcine. — Matière colorante dérivée de l'orcine; applications. — Appendice aux phénols diatomiques. — Essence de reine des prés ou hydrure de salicyle. — Coumarine; liens qui rattachent cette substance à l'hydrure de salicyle. — Hydrure d'anisyle et alcool anisique. — Essence de girofle ou eugénol; extraction, propriétés, dérivés.

---

§ 579. Lorsque nous avons traité des phénols, je vous ai fait voir comment on pouvait les faire dériver de la benzine et de ses homologues en faisant agir la potasse fondante sur les acides sulfoconjugués qui s'y rattachent. On pouvait s'attendre dès lors à voir les acides sulfoconjugués formés par ces phénols fournir à leur tour, par un mécanisme semblable, des composés ne différant de ces derniers que par 2 équivalents d'oxygène en plus, et présentant une atomicité double. On devait avoir, en effet, en considérant un phénol quelconque de la série aromatique,



$$C^{2m}H^{2m-6}O^2, S^2O^6 + 2(KHO^2) = S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{2m}H^{2m-6}O^4;$$

mais, le phénol benzinique formant avec l'acide sulfurique plusieurs acides sulfoconjugués distincts, chacun d'eux devra nécessairement donner un produit qui, présentant une composition identique à celle des deux autres, sera nécessairement doué de caractères différents. On obtient, en effet, soit par l'action des acides sulfophéniques sur la potasse en fusion, soit par l'action de composés de la forme



$$C^{12}H^5Br, S^2O^6,$$

trois produits isomères, diatomiques, représentés par la formule



$$C^{12}H^{6}O^{4},$$

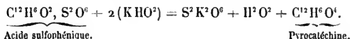
qui constituent la *pyrocatéchine,* la *résorcine* et l'*hydroquinone.*

Je vais examiner très-sommairement ces trois composés, me proposant de fixer votre attention sur un de leurs homologues immédiatement supérieurs, l'*orcine,* en raison des applications importantes dont il est l'objet en teinture.

Ainsi, de même que de l'anthracène nous avons pu faire dériver la matière colorante de la garance, de même on peut du toluène faire dériver l'orcine, et, par suite, la belle matière colorante violette désignée sous le nom d'*orcéine.*

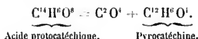
Pyrocatéchine. (Éq. = 110.)

§ 580. Le premier de ces trois isomères, la pyrocatéchine, peut se dériver du phénol par un procédé semblable à celui qui permet de transformer la benzine en ce phénol lui-même, en soumettant à l'action de la potasse fondante l'acide sulfophénique. En effet, on a



$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}, S^{2}O^{6}}_{\text{Acide sulfophénique.}} + 2(KHO^{2}) = S^{2}K^{2}O^{6} + H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Pyrocatéchine.}}.$$

On peut également l'obtenir par la distillation de l'acide protocatéchique. En effet, on a



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Pyrocatéchine.}}.$$

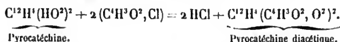
De là les noms de *pyrocatéchine* et d'*acide pyrocatéchique.* Ce composé s'obtient facilement en soumettant le cachou à une distillation rapide. On évapore au bain-marie le produit condensé dans le récipient, on filtre pour séparer une matière résineuse, et l'on soumet à l'évaporation la liqueur filtrée. La pyrocatéchine se sépare alors en cristaux imprégnés d'un liquide dont on la débarrasse par la compression entre des doubles de papier buvard et de nouvelles cristallisations.

Après purification, la pyrocatéchine se présente sous la forme de lames blanches douées de beaucoup d'éclat. Sa saveur est amère et sa vapeur irritante. Elle fond à 111 degrés et bout à 240 degrés.

L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Bien que ne présentant pas de caractères acides aux papiers réactifs, la pyrocatéchine forme avec les bases des composés qui s'altèrent rapidement au contact de l'air.

Traitée par les chlorures des radicaux d'acides, elle donne naissance à des éthers diatomiques, à la manière des glycols. C'est ainsi qu'on a



$$\underbrace{C^{12}H^4(HO^2)^2}_{\text{Pyrocatéchine.}} + 2(C^4H^3O^2, Cl) = 2\,HCl + \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^3O^2, O^2)^2}_{\text{Pyrocatéchine diacétique.}}$$

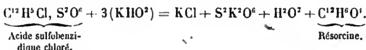
La composition de la pyrocatéchine est représentée par la formule



$$C^{12}H^6O^4.$$

RÉSORCINE. (Éq. = 110.)

§ 581. Ce composé prend naissance lorsqu'on soumet à l'action de la potasse fondue l'acide sulfobenzidique chloré. La réaction, entièrement semblable à celle qui donne naissance à l'orcine, dont elle est l'homologue immédiatement inférieur, s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{12}H^5Cl, S^2O^6}_{\text{Acide sulfobenzidique chloré.}} + 3(KHO^2) = KCl + S^2K^2O^6 + H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Résorcine.}}$$

On peut encore l'obtenir par l'action de la potasse sur le galbanum et quelques autres gommes résines.

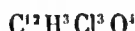
La résorcine cristallise en prismes courts et épais qui appartiennent au système rhombique. Elle fond à 99 degrés et bout à 270 degrés.

Sa saveur est âcre et sucrée. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Elle est insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le sesquichlorure de fer produit dans la dissolution de résorcine une coloration violette qui disparaît par une addition d'ammoniaque. Le chlorure de chaux fait naître également dans la dissolution de cette substance une coloration violette qui passe au brun. La dissolution ammoniacale de résorcine laisse par l'évaporation à sec un résidu bleu foncé qui se dissout dans l'eau pure en lui communiquant cette couleur ; l'addition d'un acide la fait virer au rouge.

L'acide sulfurique dissout la résorcine et donne un produit très-nettement cristallisé.

Le chlore donne avec la résorcine les dérivés suivants :



$$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{4}$$

et



$$C^{12}HCl^{5}O^{4}.$$

Du brome versé dans une dissolution concentrée de résorcine enlève à cette substance 3 équivalents d'hydrogène auxquels il se substitue. On obtient ainsi la *tribromorésorcine*



$$C^{12}H^{3}Br^{3}O^{4}.$$

On connaît pareillement une pentabromorésorcine



$$C^{12}HBr^{5}O^{4}.$$

La découverte de ces divers composés est due à M. Stenhouse.

L'acide nitrique engendre par son contact avec la résorcine plusieurs dérivés par substitution. On connaît une *mononitrorésorcine*



$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{4},$$

et une *trinitrorésorcine*



$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{4}.$$

Le premier de ces produits se change, sous l'influence des agents réducteurs, en *amidorésorcine*



$$C^{12}H^{5}(AzH^{2})O^{4},$$

substance qui cristallise avec la plus grande facilité.

Traitée par la potasse et les iodures des radicaux alcooliques la résorcine peut échanger de l'hydrogène contre ces radicaux.

C'est ainsi que l'on connaît une *diéthylrésorcine*



$$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{5})^{2}O^{4}.$$

Les chlorures des radicaux d'acides agissent également sur la résorcine et donnent naissance à des composés dans lesquels ces radicaux remplaçent des quantités équivalentes d'hydrogène. Le chlorure d'acétyle engendre un corps oléagineux distillable, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{3}O^{2})^{2}O^{4}.$$

Le chlorure de benzoïle fournit un composé semblable qui se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de lamelles brillantes, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{4}(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}O^{4}.$$

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les propriétés de la résorcine, qui présente la ressemblance la plus parfaite avec l'orcine, à l'égard de laquelle je vous donnerai des détails circonstanciés.

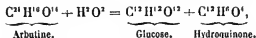
La composition de la résorcine est représentée par la formule



$$C^{12}H^{6}O^{4}.$$

HYDROQUINONE. (Éq. = 110.)

§ 582. Quant à l'hydroquinone, dont les propriétés et les fonctions sont très-différentes de celles des deux produits précédents, on peut l'obtenir, soit par le dédoublement de l'arbutine



$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Arbutine.}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinone.}},$$

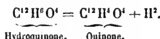
soit par la distillation sèche de l'acide quinique, ou par l'action des corps réducteurs sur la quinone.

A l'état de pureté, l'hydroquinone cristallise en prismes hexagones, à faces terminales obliques, incolores, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est inodore, et possède une saveur douceâtre. Elle fond à 177 degrés et cristallise, par le refroi-

dissement, en lames brillantes qui ressemblent à l'acide benzoïque.

A une température un peu supérieure, elle se sublime.

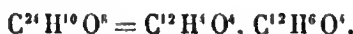
Si l'on chauffe davantage, elle se dédouble en quinone et hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{12}H^{6}O^{4} = C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2}.$$

Hydroquinone. Quinone.

L'hydroquinone se comporte d'une manière fort remarquable avec les substances qui abandonnent de l'oxygène. Lorsqu'on mélange sa dissolution avec du sesquichlorure de fer, celle-ci prend une teinte rouge brun et se remplit bientôt de belles aiguilles vertes, douées d'un éclat métallique. Le chlore, l'acide azotique, l'acide hypochloreux, se comportent d'une manière analogue. Les cristaux verts sont une combinaison définie de quinone et d'hydroquinone, à proportions définies, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4}, C^{12}H^{6}O^{4}.$$

C'est l'un des composés les plus beaux de la Chimie organique; il forme des cristaux verts, minces et allongés, dont on ne peut comparer l'éclat qu'à celui des plumes de colibri ou des élytres de certains coléoptères.

La composition de l'hydroquinone peut s'exprimer au moyen de la formule



$$C^{12}H^{6}O^{4}.$$

ORCINE. (Éq. = 124.)

§ 583. Ce principe, dont on doit la découverte à Robiquet, se rencontre tout formé dans certains lichens; mais le plus ordinairement il résulte de métamorphoses que subit un acide contenu dans ces végétaux, l'acide orsellique, lequel lui-même provient du dédoublement de l'érythrine, de l'acide lécanorique ou de l'acide évernique.

L'orcine a été, dans ces dernières années, l'objet de nombreuses recherches.

Celles de M. de Luynes ont établi que cette substance peut échanger 2 équivalents d'hydrogène contre des radicaux d'alcool ou d'acide, en donnant naissance à des composés qui jouent le rôle de véritables éthers. C'est un diphénol homologue de la résorcine, qui appartient à la série toluique.

La reproduction synthétique de cette substance au moyen du *chlorocrésylsulfite de potasse*, opérée récemment par MM. Vogt et Henninger, démontre en effet qu'elle est au crésylol ce que la résorcine est au phénol.

Nous ne décrirons pas ici l'extraction de l'orcine des différents lichens qui la renferment à l'état libre ou qui peuvent la fournir par suite des dédoublements qu'éprouvent certains principes qui y sont contenus. Je me bornerai à vous faire connaître le procédé qui a permis d'en réaliser la synthèse.

Celui-ci consiste à chauffer d'abord au bain-marie pendant quelques heures un mélange de 3 parties en poids d'acide sulfurique et de 1 partie de toluène monochloré. On obtient ainsi un liquide épais, soluble dans l'eau qui renferme deux acides sulfoconjugués. La dissolution aqueuse étant traitée par le carbonate de baryte, on obtient un dépôt de sulfate et une liqueur légèrement acide qu'on achève de neutraliser avec de la baryte caustique. La solution soumise à l'évaporation abandonne un premier sel sous la forme de lamelles nacrées, tandis que les eaux mères laissent déposer un second sel affectant l'aspect de croûtes ou de grains cristallins.

Le sel cristallisé en lamelles étant transformé en sel de potasse, et ce dernier chauffé avec le double de son poids de potasse caustique entre 280 et 300 degrés, échange sa molécule de chlore et son reste sulfurique contre de l'hydroxyle.

On reprend le résidu par l'eau, puis on filtre, et l'on évapore la liqueur. On obtient de la sorte un liquide sirupeux qui, distillé dans le vide, laisse dégager de l'eau accompagnée d'une petite quantité d'un composé phénolique, puis la température s'élève rapidement à 185 degrés et se maintient pendant longtemps entre cette température et 190 degrés.

Dans cet intervalle, il se condense dans le récipient un liquide jaunâtre très-épais qui se concrète à la longue : c'est de l'orcine

anhydre souillée par une petite quantité de matières étrangères.

Ce produit repris par l'eau donne après filtration une liqueur parfaitement limpide qui, par l'évaporation dans le vide, laisse déposer des cristaux d'orcine dont on achève la purification par une nouvelle cristallisation.

§ 584. L'orcine anhydre fond à 86 degrés et bout entre 280 et 287 degrés. M. de Luynes a trouvé pour la densité de sa vapeur le nombre 4,20 au lieu de 4,28 indiqué par le calcul. Lorsque cette substance se dépose d'une dissolution aqueuse, elle retient toujours de l'eau de cristallisation. La dissolution éthérée l'abandonne au contraire à l'état anhydre.

L'orcine hydratée renferme une molécule d'eau qu'elle perd dans le vide sec ou par la fusion. A l'état d'hydrate, elle affecte la forme de prismes clinorhombiques.

Elle se volatilise sans décomposition et se condense sur les parois froides du vase distillatoire sous la forme de longues aiguilles très-brillantes. L'orcine est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'éther et la benzine la dissolvent également bien. Elle est à peine soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme.

Elle forme avec l'eau une dissolution sursaturée qui cristallise difficilement; mais, dès qu'on ajoute un cristal d'orcine à cette liqueur, elle se prend en une masse cristalline; ce phénomène se produit aussi bien avec l'orcine artificielle qu'avec l'orcine naturelle, avec laquelle elle présente des formes identiques.

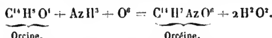
La solution aqueuse d'orcine qui est neutre présente tout à la fois une saveur sucrée et désagréable. Pas plus que l'orcine cristallisée, elle ne s'altère à l'abri de l'air et de la lumière. Sous l'influence de ces deux agents, elle prend une teinte rouge.

L'orcine s'unit aux bases à la manière des phénols. Non-seulement elle se combine à la potasse et à la soude caustiques, mais, sous l'influence de la chaleur, elle décompose les carbonates de ces bases avec effervescence.

Elle forme avec la chaux une combinaison très-soluble à froid, mais beaucoup moins soluble à chaud : aussi la dissolution, limpide à la température ordinaire, se trouble-t-elle lorsqu'on la chauffe, pour redevenir limpide par le refroidissement.

L'orcine anhydre absorbe le gaz ammoniac sec.

Pour obtenir la combinaison on peut, ou chauffer l'orcine dans un courant de gaz ammoniac sec, ou faire arriver ce dernier dans une dissolution éthérée d'orcine. Il se dépose du jour au lendemain des cristaux volumineux de la combinaison ammoniacale. Cette combinaison, qui peut se conserver intacte dans le vide ou dans un gaz inerte, s'altère rapidement au contact de l'air humide en se transformant en une matière colorante d'un beau rouge, employée depuis longtemps en teinture et connue sous le nom d'*orcéine*. Sa génération s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + AzH^{3} + O^{6} = \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Orcéine.}} + 2H^{2}O^{2}.$$

L'orcine paraît également susceptible de s'unir aux alcaloïdes : on connaît du moins une combinaison de cette substance avec la quinine et la cinchonine.

§ 585. Le chlore, le brome et l'iode, dans leur contact avec l'orcine, donnent naissance à des produits de substitution.

On connaît :

Une orcine trichlorée......	$C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$,
Et une orcine pentachlorée..	$C^{14}H^{3}Cl^{5}O^{4}$.

Ces deux produits cristallisent avec la plus grande facilité : le premier se sépare de ses dissolutions sous la forme de longues aiguilles soyeuses, le second sous celle de prismes volumineux.

En versant une solution concentrée de chlorure de chaux dans une liqueur renfermant 5 parties d'orcine pour 4 parties d'une solution d'acide chlorhydrique, il se dépose au bout de vingt-quatre heures des cristaux dont la composition est représentée par la formule



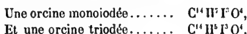
$$C^{14}H^{3}Cl^{5}O^{4},\ ClHO^{2}.$$

C'est donc un *hypochlorite de pentachlororcine*.

Avec le brome on obtient trois dérivés bien définis, savoir :

Une orcine	monobromée....	$C^{14}H^{7}Br\ O^{4}$,
»	tribromée......	$C^{14}H^{5}Br^{3}O^{4}$,
»	pentabromée....	$C^{14}H^{3}Br^{5}O^{4}$.

Ces trois produits sont, comme les précédents, solides et très-nettement cristallisés. Enfin l'iode donne


Une orcine monoiodée....... $C^{14}H^7IO^4$,
Et une orcine triodée....... $C^{14}H^5I^3O^4$,

qui se présentent à l'état de cristaux comme les dérivés chlorés et bromés.

L'acide nitrique donne par sa réaction sur l'orcine un produit analogue à l'acide picrique, la *trinitrorcine* ou *orcine trinitrique*


$$C^{14}H^5(AzO^4)^3O^4.$$

Cette substance cristallise en longues aiguilles jaunes qui, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvent facilement dans le chloroforme et la benzine bouillants.

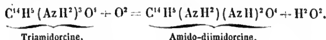
Chauffée, elle fond à 162 degrés et se détruit à une température supérieure en faisant explosion.

Le chlorure de chaux la transforme à froid en chloropicrine. L'orcine trinitrique est un acide fort qui se distingue de l'acide picrique par la solubilité de ses sels.

Sous l'influence des agents de réduction, l'orcine trinitrique échange ses 3 équivalents de vapeurs nitreuses contre 3 équivalents d'amidogène et donne naissance à la *triamidorcine*


$$C^{14}H^5(AzH^2)^3O^4.$$

Exposée au contact de l'air, la dissolution de la triamidorcine en absorbe l'oxygène en se transformant en une belle matière bleue, l'*amido-diimidorcine*, dont la formation s'explique, suivant M. Stenhouse, de la manière suivante :


$$\underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)^3O^4}_{\text{Triamidorcine.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^5(AzH^2)(AzH)^2O^4}_{\text{Amido-diimidorcine.}} + H^2O^2.$$

Un sel de triamidorcine en dissolution, exposé au contact de l'air, se change pareillement en un sel d'amido-diimidorcine.

Cette substance, qui présente les caractères d'une base, cristallise en petites aiguilles vertes à reflets métalliques.

A peine soluble dans l'eau pure ou faiblement ammoniacale, elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Cette base forme de très-beaux sels.

Le *chlorhydrate* se présente tantôt sous la forme d'aiguilles soyeuses d'un rouge brun, tantôt sous la forme de lames rhomboïdales pourpres par réflexion et d'un vert olive par transparence; tantôt enfin par l'oxydation lente du chlorhydrate de triamidorcine sous la forme de prismes volumineux.

Le *sulfate* ressemble au chlorhydrate : il se dépose de sa dissolution sous la forme de lames brillantes, pourpres par réflexion.

L'*acétate* cristallise en lames mal définies de couleur pourpre.

Le *picrate* cristallise en longues aiguilles vertes peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

§ 586. L'orcine, à la manière du phénol, peut échanger de l'hydrogène contre des radicaux d'alcools ou d'acides et donner naissance à de véritables éthers.

C'est ainsi qu'on connaît :

Une méthylorcine..... $C^{14}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{4}$,
Une éthylorcine...... $C^{14}H^{7}(C^{4}H^{5})O^{4}$,
Une amylorcine....... $C^{14}H^{7}(C^{10}H^{11})O^{4}$.

On connaît également :

Une diéthylorcine..... $C^{14}H^{6}(C^{4}H^{5})^{2}O^{4}$,
Et une diamylorcine.. $C^{14}H^{6}(C^{10}H^{11})^{2}O^{4}$.

En faisant réagir les chlorures d'acétyle, de butyrile, de benzoïle, etc., sur l'orcine, on obtient des *orcines diacétique, dibutyrique, dibenzoïque,* etc., qui se dédoublent à la manière des corps gras et des éthers, sous l'influence des alcalis, en orcine et acides acétique, butyrique, etc., en s'assimilant les éléments de l'eau.

La composition de l'orcine est représentée par la formule



$$C^{14}H^{8}O^{4}.$$

A la naphtaline se rattache un diphénol, l'oxynaphtol, dont nous nous bornerons à indiquer l'existence.

Appendice aux phénols diatomiques.

HYDRURE DE SALICYLE OU ALDÉHYDE SALICYLIQUE.
(Éq. = 122.)

§ 587. Ce composé, retiré pour la première fois des fleurs de la reine des prés (*Spiræa ulmaria*) par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne, a été reproduit artificiellement par M. Piria, en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la salicine, substance cristallisable contenue dans l'écorce de certains saules. Les proportions suivantes, indiquées par M. Ettling, fournissent les meilleurs résultats. Ces proportions sont :

Salicine....................	3 parties.
Bichromate de potasse.......	3 »
Acide sulfurique concentré...	$4\frac{1}{2}$ »
Eau........................	36 »

On mélange intimement le bichromate de potasse avec la salicine, et, après y avoir versé les deux tiers de l'eau, on y ajoute l'acide sulfurique étendu de l'autre tiers, puis on agite encore une fois. Il se manifeste bientôt une action qui se traduit par un dégagement gazeux faible, mais constant, qui dure environ trois quarts d'heure. Le liquide prend en même temps une couleur émeraude et s'échauffe; dès que cette première réaction a cessé, on chauffe doucement la cornue qui contient le mélange et l'on conduit l'opération avec une très-grande lenteur.

Le liquide condensé dans le récipient forme deux couches, dont l'inférieure est une matière huileuse, de couleur ambrée, qui constitue l'hydrure de salicyle brut. Le résidu de la cornue renferme une dissolution d'alun de chrome que surnage une matière résineuse, provenant d'une altération secondaire de l'hydrure de salicyle. En employant la méthode précédente, on retire de 240 grammes de salicine environ 60 grammes d'hydrure de salicyle, c'est-à-dire à peu près le quart.

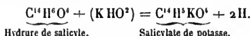
D'après Wœlher, on peut remplacer avec avantage, au point de vue économique, la salicine pure par l'extrait aqueux de l'écorce de saule.

§ 588. A l'état de pureté, l'hydrure de salicyle se présente sous la forme d'une huile ambrée se colorant promptement en rouge intense au contact de l'air. Son odeur, aromatique et agréable, ressemble à celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est âcre et brûlante. Sa densité est de 1,173 à 13 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,276. Il bout à 196 degrés et se concrète par un froid de 1 degré.

L'eau dissout une quantité notable d'hydrure de salicyle. Cette dissolution, qui n'exerce aucune action sur la teinture du tournesol, colore en rouge violacé très-intense les sels de peroxyde de fer. L'alcool et l'éther le dissolvent en fortes proportions.

Les alcalis caustiques dissolvent l'hydrure de salicyle en formant des composés cristallisables qui s'altèrent promptement au contact de l'atmosphère. Chauffé avec de la potasse solide, il produit un dégagement abondant de gaz hydrogène avec formation de salicylate de potasse.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + (KHO^2) = \underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{Salicylate de potasse.}} + 2H.$$

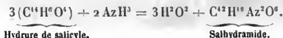
Le potassium et le sodium, agissant sur l'hydrure de salicyle à l'aide d'une douce chaleur, mettent en liberté de l'hydrogène, et donnent naissance à du salicylure de potassium.

Le chlore et le brome transforment l'hydrure de salicyle en produits cristallisables, qui n'en diffèrent que par l'introduction de 1 équivalent de l'un ou de l'autre de ces corps à la place de 1 équivalent d'hydrogène. L'iode n'exerce pas d'action sur cette substance. On admet que l'hydrogène auquel se substituent le chlore ou le brome n'est pas le même que celui que remplace le potassium ; néanmoins, les composés désignés sous les noms de *salicylures de potassium* et de *sodium* paraissent être plutôt des hydrures de salicyle sodé et potassé. Les composés chlorés et bromés précédents doivent être, de leur côté, considérés comme des hydrures de *chlorosalicyle* ou de *bromosalicyle*.

L'acide azotique fumant transforme à froid l'hydrure de salicyle en un produit cristallisé, qui n'en diffère que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène. Ce dernier est isomère de l'acide nitrobenzoïque.

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de salicyle des composés cristallisés, analogues à ceux que produisent les hydrures de benzoïle et de cumyle.

L'ammoniaque convertit l'hydrure de salicyle en un composé qu'on désigne sous le nom de *salhydramide*, dont le mode de formation et la composition correspondent de la manière la plus parfaite à l'hydrobenzamide. La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O^2 + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}}.$$

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'hydrure de salicyle en un produit d'apparence résinoïde, qui n'en diffère qu'en ce que la moitié de l'oxygène s'y trouve remplacée par une proportion équivalente de soufre.

§ 589. En faisant agir l'iodure de méthyle sur le salicylure de sodium, on obtient, suivant M. Perkin, un composé résultant de la substitution de 1 équivalent de méthyle à 1 équivalent d'hydrogène dans le radical salicyle et que pour cette raison il désigne sous le nom d'*hydrure de méthylsalicyle*.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{14}H^4(C^2H^3),\ HO^4.$$

C'est une huile presque incolore, plus dense que l'eau, bouillant à 238 degrés. Le sodium en expulse de l'hydrogène et donne un *méthylsalicylure*. Ce composé, qui est isomère de l'aldéhyde anisique, s'unit aux bisulfites alcalins et forme avec l'ammoniaque une combinaison analogue à l'hydrobenzamide.

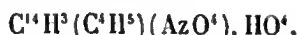
L'iodure d'éthyle agit de la même manière sur le salicylure de sodium et donne naissance à de l'*hydrure d'éthylsalicyle*



$$C^{14}H^4(C^4H^5),\ HO^4.$$

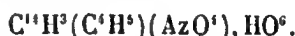
Ses propriétés sont analogues à celles du composé précédent.

Il donne un dérivé nitré



$$C^{14}H^{3}(C^{4}H^{5})(AzO^{4}), HO^{4},$$

qui, par une digestion sur de l'acide nitrique concentré, laisse dégager des vapeurs rutilantes et donne finalement naissance à de l'*acide éthylnitrosalicylique*



$$C^{14}H^{3}(C^{4}H^{5})(AzO^{4}), HO^{6}.$$

La composition de l'hydrure de salicyle est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{6}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

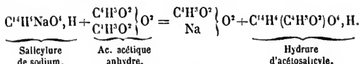
§ 590. Ce composé possède, comme on le voit, la même composition que l'acide benzoïque, et l'état de condensation des éléments s'y trouve exactement le même. Tous deux forment, en outre, avec les bases des sels qui présentent la même composition, mais leurs réactions sont essentiellement différentes ; c'est encore là un de ces curieux exemples d'isomérie que nous présente si fréquemment l'étude des matières organiques.

D'après M. Grimaux, l'hydrure de salicyle serait moitié phénol et moitié aldéhyde. En vertu de sa première fonction, il se comporte à la manière des phénols en se combinant aux alcalis ; de là l'existence des salicylures. En raison de son caractère d'aldéhyde, il fixe, à la manière de ces composés, 2 molécules d'hydrogène, engendrant ainsi la *saligénine*, moitié alcool et moitié phénol, appartenant, par suite, à la classe des produits désignés par M. Grimaux sous le nom d'*alphénols*.

Appendice à l'aldéhyde salicylique, coumarine.

§ 591. Lorsqu'on fait agir l'acide acétique anhydre sur le salicylure de potassium ou de sodium, une des 2 molécules d'acétyle prend la place du sodium, et l'on obtient à la fois de l'acétate de soude et de l'*hydrure d'acétosalicyle*, isomère de l'acide coumarique.

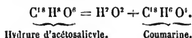
La réaction s'exprime au moyen de l'équation



$$C^{14}H^4NaO^4,H + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + C^{14}H^4(C^4H^3O^2)O^4,H.$$

Salicylure de sodium. — Ac. acétique anhydre. — Hydrure d'acétosalicyle.

L'hydrure d'acétosalicyle, perdant 1 molécule d'eau sous l'influence de l'action combinée d'un excès d'acide acétique anhydre et de l'acétate formé, se change alors en coumarine. En effet



$$C^{18}H^8O^8 = H^2O^2 + C^{18}H^6O^4.$$

Hydrure d'acétosalicyle. — Coumarine.

Pour retirer la coumarine du mélange précédent, on le traite par l'eau qui détermine la séparation d'une huile qu'on lave et qu'on distille ensuite. Il passe d'abord un peu d'acide acétique anhydre, puis de l'hydrure de salicyle, enfin la température s'élève rapidement à 290 degrés; il distille alors un produit qui se prend en masse par le refroidissement : c'est la *coumarine*. On la purifie par une forte compression qu'on fait suivre de deux à trois cristallisations dans l'alcool.

§ 592. La coumarine cristallise, soit en petites lames rectangulaires, soit en gros prismes, dont les pans sont un peu arrondis. Son odeur aromatique est fort agréable, sa saveur chaude. Elle fond à 67 degrés et distille sans altération entre 290 et 291 degrés. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout en assez forte proportion dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme de fines aiguilles d'un blanc éclatant.

L'alcool et l'éther la dissolvent facilement.

L'acide nitrique transforme la coumarine en nitrocoumarine



$$C^{18}H^5(AzO^4)O^4,$$

laquelle, sous l'influence des agents réducteurs, se change en *coumaramine*



$$C^{18}H^5(AzH^2)O^4.$$

Traitée par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, elle

fixe à la fois H^2 et H^2O^2, en donnant naissance à de l'*acide hydrocoumarique* ou *mélilotique*



$$C^{18}H^{10}O^6.$$

En remplaçant dans la préparation artificielle de la coumarine, l'anhydride acétique par ses divers homologues (anhydrides butyrique, valérique, etc.), on obtient des homologues de la coumarine qui cristallisent tous parfaitement bien.

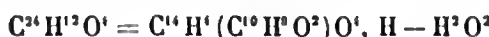
La *coumarine butyrique*



$$C^{22}H^{10}O^4 = C^{14}H^4(C^8H^7O^2)O^4,\ H - H^2O^2$$

fond entre 70 et 71 degrés et bout entre 296 et 297 degrés.

La *coumarine valérique*

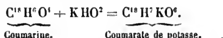


$$C^{24}H^{12}O^4 = C^{14}H^4(C^{10}H^9O^2)O^4,\ H - H^2O^2$$

fond à 54 degrés et bout à 301 degrés.

Ces composés se détruisent partiellement lorsqu'on les distille.

§ 593. Bouillie avec une dissolution concentrée de potasse, la coumarine s'assimile les éléments de l'eau et se change en coumarate de potasse

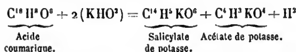


$$\underbrace{C^{18}H^6O^4}_{\text{Coumarine.}} + KHO^2 = \underbrace{C^{18}H^7KO^6}_{\text{Coumarate de potasse.}}.$$

On isole l'acide en traitant la dissolution du coumarate alcalin par l'acide chlorhydrique.

L'*acide coumarique* se présente sous la forme de lamelles transparentes. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans l'eau bouillante. Il fond à 170 degrés et se décompose à une température plus élevée.

Fondu avec de la potasse caustique, il se dédouble en acides salicylique et acétique, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{18}H^8O^6}_{\text{Acide coumarique.}} + 2(KHO^2) = \underbrace{C^{14}H^5KO^6}_{\text{Salicylate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + H^2$$

§ 594. On extrait de l'aloès un acide isomère de l'acide cou-

marique, auquel on donne le nom d'*acide paracoumarique*. A cet effet on dissout l'aloès dans deux fois son poids d'eau chaude et l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu dans le rapport de 20 grammes d'acide pour 500 grammes d'aloès. On fait bouillir la liqueur pendant environ une heure, on laisse refroidir, puis on sépare, au moyen de la filtration, une résine poisseuse. Le liquide filtré est ensuite agité avec de l'éther. La solution éthérée, soumise à l'évaporation, fournit enfin de l'acide paracoumarique brut, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible, puis dans l'eau bouillante.

Cet acide cristallise en petites aiguilles brillantes et friables qui fondent entre 170 et 180 degrés. Peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, il se dissout en fortes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il se dédouble à la manière de l'acide coumarique au contact de la potasse caustique; seulement ici l'acide salicylique se trouve remplacé par son isomère, l'acide paroxybenzoïque.

Le perchlorure de fer colore en brun la dissolution alcoolique de cet acide. L'acide nitrique le transforme en acide picrique.

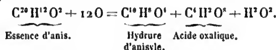
La composition de l'acide paracoumarique, dont on doit la découverte à M. Hlasiwetz, est représentée par la formule



$$C^{18}H^{8}O^{6}.$$

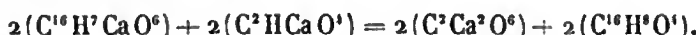
Hydrure d'anisyle ou aldéhyde anisique. (Éq. = 136.)

§ 595. Ce composé, qui est à l'acide anisique ce que l'aldéhyde est à l'acide acétique, s'obtient, d'après M. Cahours, lorsqu'on fait réagir l'acide azotique très-affaibli sur l'essence d'anis concrète. La production de cette substance est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'acide oxalique, ce qu'il est facile de comprendre à l'inspection de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Essence d'anis.}} + 12O = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + H^{2}O^{2}.$$

Piria s'est procuré cette substance en distillant un mélange d'anisate et de formiate de chaux desséchés, employés en proportions équivalentes :



$$2(C^{16}H^{7}CaO^{6}) + 2(C^{2}HCaO^{4}) = 2(C^{2}Ca^{2}O^{6}) + 2(C^{16}H^{8}O^{4}).$$

C'est un liquide pesant, de couleur ambrée, dont la densité est de 1,09. Son odeur aromatique rappelle celle du foin. Il bout sans éprouver d'altération entre 253 et 255 degrés. L'eau le dissout à peine ; l'alcool et l'éther le dissolvent au contraire en toutes proportions.

Une solution aqueuse de potasse ne le dissout pas sensiblement. L'hydrate de potasse l'attaque à l'aide de la chaleur avec dégagement d'hydrogène et production d'anisate. Le contact de l'air le change pareillement en acide anisique ; cette conversion est plus rapide sous l'influence du noir de platine.

L'acide azotique faible convertit l'hydrure d'anisyle en acide anisique ; si l'acide est plus concentré et qu'on maintienne l'ébullition pendant quelque temps, on obtient de l'acide nitranisique. L'acide azotique fumant transforme l'hydruro d'anisyle en un produit cristallisable.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement ; il se forme dans ce cas des dérivés par substitution.

Le perchlorure de phosphore attaque énergiquement l'aldé-

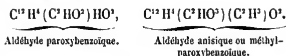
hyde anisique avec dégagement d'acide chlorhydrique et production de chloroxyde de phosphore. Il se formerait dans cette réaction, suivant MM. Naquet et Machuca, un chlorure organique susceptible de régénérer l'aldéhyde anisique par son contact avec l'eau.

D'après M. Bertagnini, l'aldéhyde anisique jouit de la propriété de s'unir aux bisulfites alcalins, avec lesquels elle forme des combinaisons très-nettement cristallisées.

L'ammoniaque concentrée le convertit avec le temps, ainsi que je l'ai fait voir, en *anishydramide*. Cette dernière, bouillie avec une solution de potasse, se change en un produit isomère doué de propriétés basiques auquel on donne le nom d'*anisidine*.

D'après M. Grimaux, l'aldéhyde anisique serait le dérivé méthylé de l'*aldéhyde paroxybenzoïque*, non encore isolée, isomère de l'aldéhyde salicylique.

On aurait en effet



$$\underbrace{C^{12}H^4(C^2HO^2)HO^2}_{\text{Aldéhyde paroxybenzoïque.}}, \qquad \underbrace{C^{12}H^4(C^2HO^2)(C^2H^3)O^2}_{\text{Aldéhyde anisique ou méthyl-paroxybenzoïque.}}.$$

La composition de l'hydrure d'anisyle est exprimée par la formule



$$C^{16}H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Alcool anisique. (Éq. = 138.)

§ 596. On peut faire dériver de cette aldéhyde un alcool par un procédé semblable à celui qui nous a permis de transformer l'aldéhyde benzoïque en alcool benzoïque. Ce composé, dans les détails de la préparation duquel nous n'entrerons pas, et que nous désignerons sous le nom d'*alcool anisique*, possède les propriétés suivantes :

Lorsqu'il est pur et parfaitement sec, il fond à 23 degrés et bout sans altération entre 248 et 250 degrés. La moindre trace d'humidité suffit pour abaisser son point de fusion.

Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Son odeur est faiblement spiritueuse, sa saveur brûlante rappelle celle de l'es-

sence d'anis. Il est plus dense que l'eau. Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{16}H^{10}O^4 = 4 \text{ vol vap.}$$

Inaltérable à l'air, il en absorbe l'oxygène vers la température de son ébullition et se change en hydrure d'anisyle. La transformation est rapide en présence du noir de platine. Les réactifs oxydants le transforment facilement en hydrure d'anisyle, puis en acide anisique.

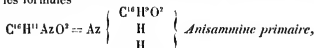
Le potassium, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique se comportent à l'égard de ce produit exactement de la même manière qu'avec l'alcool benzoïque.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'alcool anisique, il se forme bientôt deux couches. La plus pesante est une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, celle qui surnage est l'éther *anisomonochlorhydrique*

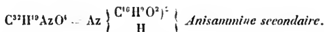


$$C^{16}H^9ClO^2.$$

L'action de l'ammoniaque sur ce produit donne naissance à deux alcaloïdes oxygénés, dont la composition est représentée par les formules

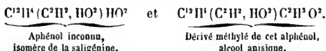


$$C^{16}H^{11}AzO^2 = Az \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^9O^2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \textit{Anisammine primaire,}$$



$$C^{32}H^{19}AzO^4 = Az \left\{ \begin{matrix} (C^{16}H^9O^2)^2 \\ H \end{matrix} \right\} \textit{Anisammine secondaire.}$$

§ 597. D'après M. Grimaux, à qui l'on doit des considérations fort ingénieuses relativement à la constitution de ces divers composés, cet alcool anisique serait le dérivé méthylé d'un alphénol encore inconnu, isomère de la saligénine. On aurait alors



$$\underbrace{C^{12}H^4(C^2H^2, HO^2)HO^2}_{\text{Aphénol inconnu, isomère de la saligénine.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{C^{12}H^4(C^2H^2, HO^2)C^2H^3O^2.}_{\text{Dérivé méthylé de cet alphénol, alcool anisique.}}$$

Si l'on possédait l'aldéhyde paroxybenzoïque, il suffirait de l'hydrogéner pour obtenir cet alphénol.

HUILE DE GIROFLE OU EUGÉNOL. (Éq. = 164.)

§ 598. Nous placerons également à la fin de ce Chapitre, et comme se rattachant directement aux phénols diatomiques, un produit isomère de l'acide cuminique, et qu'on avait tout d'abord rangé dans la classe des acides, mais qui n'est, en réalité, que le dérivé méthylé d'un phénol diatomique, ainsi qu'il résultera de l'étude sommaire que nous allons en faire.

On obtient par la distillation des clous de girofle avec l'eau une essence douée d'une odeur caractéristique et d'une saveur caustique, qui renferme deux substances distinctes. L'une d'elles s'unit directement aux bases avec lesquelles elle forme des composés cristallins bien définis, présentant ainsi tous les caractères d'un véritable acide. La seconde est complétement neutre et possède exactement la composition des essences de térébenthine et de citron.

La séparation de ces produits s'effectue très-nettement en distillant l'huile brute avec une dissolution de potasse ou de soude caustiques. Il se condense dans le récipient de l'eau, sur laquelle nagent des gouttes oléagineuses, qui constituent l'huile indifférente. Le résidu de la distillation étant filtré laisse déposer une masse cristalline formée d'aiguilles blanches et brillantes, dont on sépare l'huile acide par l'addition d'un acide minéral. On purifie cette dernière en la distillant dans un courant d'acide carbonique.

§ 599. Ainsi purifiée, l'huile à laquelle on donne le nom d'*acide eugénique* et que nous désignerons sous le nom d'*eugénol*, est un liquide incolore, oléagineux, rougissant le tournesol, possédant une saveur âcre et brûlante et une forte odeur de girofle. Sa densité est de 1,079. Il bout entre 251 et 253 degrés.

Il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la baryte, des combinaisons cristallisées.

L'analyse de ce produit conduit à la formule



$$C^{20}H^{12}O^{4},$$

ce qui en ferait un isomère de l'acide cuminique, ce composé

présentant à l'égard de ce dernier une relation analogue à celle qu'on observe entre l'hydrure de salicyle et l'acide benzoïque. Les combinaisons qu'il forme avec les bases sont également isomères des cuminates. Mais lorsqu'on examine l'huile acide retirée de l'essence de girofle, on reconnaît bientôt qu'il n'existe entre cette substance et l'acide cuminique qu'une simple relation d'isomérie, et rien de plus.

L'eugénol, dans son contact avec les divers agents chimiques, donne naissance à des réactions qui, pour la plupart, manquent de netteté.

Le chlore et le brome le colorent en le résinifiant.

L'acide sulfurique concentré le colore en rouge et détermine également la formation d'une substance résineuse.

L'acide azotique l'attaque énergiquement à l'aide de la chaleur en produisant une résine et d'assez grandes quantités d'acide oxalique.

Le perchlorure de phosphore le détruit complétement en donnant naissance à du chlorure de méthyle en même temps qu'il se sépare un produit résineux. L'action du trichlorure est plus nette, il y a production d'*anhydride eugénique* et d'acide *eugénylophosphoreux*.

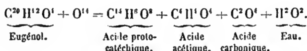
Chauffé en vase clos avec de l'acide iodhydrique, l'eugénol donne naissance à de l'iodure de méthyle dont la formation est accompagnée de celle d'une résine.

L'eugénol chauffé avec du sodium en présence de l'acide carbonique absorbe ce gaz et donne naissance à deux acides isomères, les acides *eugénoxycarbonique* et *eugétique*, représentés tous deux par la formule



$$C^{22}H^{12}O^{8}.$$

La potasse caustique en fusion transforme l'eugénol en un mélange d'acides acétique et protocatéchique avec séparation d'acide carbonique et de vapeur aqueuse, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Eugénol.}} + O^{14} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide protocatéchique.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^{2}O^{4}}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}}$$

Les iodures des radicaux alcooliques, chauffés en vases clos avec une dissolution alcoolique d'eugénol potassé (eugénate de potasse), donnent naissance à de l'*eugénol méthylé, éthylé, propylé, amylé,* etc., composés parfaitement définis, complétement neutres, découverts et étudiés par M. Cahours, qui ne diffèrent de l'eugénol qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par le radical alcoolique.

Ces composés, qui sont tous liquides et presque complétement incolores, présentent les points d'ébullition suivants :

Le méthyleugénol bout entre		239	et 241	degrés.
L'éthyleugénol	»	251	253	»
Le propyleugénol	»	263	265	»
Le butyleugénol	»	270	272	»
L'amyleugénol	»	284	287	»
L'hexyleugénol	»	295	298	»

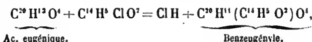
La liqueur des Hollandais bromée réagit en tubes scellés entre 130 et 135 degrés sur une dissolution alcoolique d'eugénate de potasse. Il se forme une magnifique substance cristallisée en prismes incolores, fusible, insoluble dans une solution concentrée de potasse. Le brome l'attaque et donne naissance à des dérivés par substitution.

Le chlorure de benzyle réagit en vase clos sur une dissolution alcoolique d'eugénate de potasse et donne un produit bien défini.

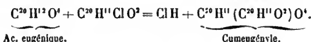
M. Cahours a pareillement observé que les chlorures des radicaux d'acides se comportaient avec l'eugénol de la même manière qu'avec les phénols; il y a dégagement d'acide chlorhydrique et formation de produits analogues aux éthers composés.

§ 600. Lorsqu'on met les chlorures de benzoïle, de cumyle, d'anisyle, etc., en contact avec l'acide eugénique, il ne se produit rien à froid; élève-t-on la température, bientôt une réaction se manifeste, de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'on obtient des produits visqueux qui, lavés avec une lessive alcaline et repris par l'alcool, se séparent par l'évaporation sous la forme de beaux cristaux, qu'on peut considérer comme de l'acide eugénique, dans lequel 1 molécule d'hydrogène se trouve remplacée par 1 molécule du radical benzoïle, cumyle, etc.

La réaction fort simple peut s'exprimer au moyen des équations



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. eugénique.}} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = ClH + \underbrace{C^{20}H^{11}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{4}}_{\text{Benzeugényle.}},$$



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. eugénique.}} + C^{20}H^{11}ClO^{2} = ClH + \underbrace{C^{20}H^{11}(C^{20}H^{11}O^{2})O^{4}}_{\text{Cumeugényle.}}.$$

§ 601. En se basant sur les faits que nous venons de rapporter, M. Grimaux a été conduit à considérer l'eugénol comme l'éther monométhylé d'un phénol diatomique et devant par suite se comporter comme un phénol monoatomique, opinion qui se trouve pleinement justifiée et par les combinaisons qu'il forme avec les alcalis et par l'action simultanée qu'exercent sur lui le sodium et l'acide carbonique qui le transforment en un acide



$$C^{22}H^{12}O^{8},$$

dans des conditions exactement semblables à celles dans lesquelles le phénol se convertit en acide salicylique.

On pourrait alors considérer l'eugénol comme de l'*allyle pyrocatéchine méthylée,* ce qui rendrait parfaitement compte de sa conversion en acide protocatéchique sous l'influence de la potasse en fusion et de la transformation du *méthyleugénol* en acide *diméthoxybenzoïque.*

L'*allyle pyrocatéchine,* ou tout au moins un isomère de ce produit, s'obtiendrait sans nul doute en faisant agir en vase clos de l'iodure d'allyle sur une dissolution alcoolique de pyrocatéchine potassique.



CHAPITRE XII.

ACIDES SE RATTACHANT AUX GLYCOLS.

Acide glycolique et homolactique. — Acide lactique; préparation, propriétés. — Acide sarcolactique. — Lactates. — Acide oxybutyrique. — Acide leucique. — Acide hydracrylique. — Acides oxybenzoïque et paroxybenzoïque. — Généralités sur ces composés. — Examen de leurs divers modes de production.

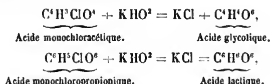
§ 602. Aux acides du groupe formique viennent s'en rattacher quelques autres qui n'en diffèrent que par 2 molécules d'oxygène en plus; l'un de ces produits a, dans ces dernières années, été l'objet de recherches considérables : c'est l'*acide lactique*. Nous étudierons en conséquence d'une manière toute spéciale ce composé, qui jouit d'une importance réelle, tant au point de vue des réactions intéressantes qu'il présente, qu'à celui de sa facile production par la métamorphose des matières sucrées.

On connaît déjà plusieurs produits analogues qui se relient aux différentes aldéhydes homologues de l'aldéhyde vinique, de la même manière que l'acide lactique se rattache à cette dernière, ainsi que l'a prouvé M. Strecker dans un travail fort remarquable. Ce chimiste a fait voir, en effet, ainsi que nous l'avons indiqué § 413, que dans l'action réciproque de l'acide nitreux et de l'*alanine* cette substance se convertissait entièrement en acide lactique. En faisant agir l'acide nitreux sur la leucine, j'ai moi-même observé la production d'un acide qui présente des liens étroits avec l'aldéhyde valérique.

Ces produits importants peuvent également dériver des glycols, à l'aide de phénomènes d'oxydation exactement semblables

à ceux qui servent à transformer l'alcool en acide acétique, et ses divers homologues en composés correspondants.

Enfin, lorsqu'on fait agir la potasse ou l'oxyde d'argent avec le concours de l'eau sur l'acide monochloracétique et ses divers homologues, la molécule de chlore est éliminée sous la forme de chlorure métallique, tandis que le résidu HO^2 prend sa place pour engendrer la série des acides que nous allons examiner. C'est ce qu'expriment les équations



$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + KHO^2 = KCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}},$$

$$\underbrace{C^6H^5ClO^6}_{\text{Acide monochloropropionique.}} + KHO^2 = KCl + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}},$$

....

De même qu'on peut passer des acides du groupe acétique à ceux du groupe lactique à l'aide d'une méthode d'oxydation indirecte, de même on peut, par un mécanisme tout opposé, c'est-à-dire au moyen d'une action réductrice, repasser des acides du groupe lactique à ceux du groupe acétique.

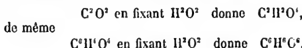
En faisant, en effet, agir en vase clos une solution saturée d'acide iodhydrique sur l'acide lactique sirupeux, à la température de 100 degrés, on opère sa conversion en acide propionique. C'est ce qu'exprime l'équation



$$C^6H^6O^6 + 2IH = 2I + H^2O^2 + C^6H^6O^4.$$

Tous ces acides paraissent jouir de la propriété curieuse de se transformer, sous l'influence de la chaleur, en une substance neutre en perdant une molécule d'eau. Cette dernière, en fixant de nouveau cette molécule d'eau, régénère à son tour l'acide primitif.

Il existe donc entre ces corps neutres et l'acide d'où ils dérivent les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'oxyde de carbone et l'acide formique. Ainsi, de même que



C^2O^2 en fixant H^2O^2 donne $C^2H^2O^4$,

de même

$C^6H^4O^4$ en fixant H^2O^2 donne $C^6H^6C^6$.

Les acides de ce groupe, dérivant tous d'un alcool diatomique (glycol), au moyen d'un mécanisme semblable à celui par lequel les acides du groupe acétique, qui sont monobasiques, s'engendrent aux dépens des alcools monoatomiques auxquels ils correspondent, il paraît bien évident qu'ils doivent être diatomiques. Maintenant sont-ils bibasiques? Peuvent-ils échanger 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de métal?

Si l'on a signalé l'existence de lactates renfermant deux métaux, il faut avouer que ces composés sont rares, et qu'en outre l'un de ces deux métaux possède des caractères négatifs. On connaît bien un lactate diéthylique, mais les deux équivalents d'éthyle que renferme ce composé n'y entrent pas au même titre, et la preuve, c'est que, lorsqu'on saponifie cet éther, un des deux équivalents d'éthyle se sépare sous forme d'alcool, tandis que l'autre, restant dans le radical (en faisant partie intégrante), donne naissance à de l'acide *éthyl-lactique*.

Les acides de cette famille, à la manière des acides monobasiques, échangent facilement un de leurs deux équivalents d'hydrogène disponibles contre 1 équivalent de métal, tandis qu'ils échangent l'autre, à la manière des alcools, contre un radical d'acide (acétyle, butyryle, benzoïle, etc.).

Ces acides ont donc une fonction double : ils se comportent tout à la fois comme des acides et comme des alcools. Sous ce rapport, ils diffèrent essentiellement des acides qui prennent naissance en même temps qu'eux par une oxydation plus énergique des glycols, l'acide oxalique par exemple, qui sont tout à la fois diatomiques et bibasiques.

Ces acides, remplissant la double fonction d'acides et d'alcools, devront se convertir, sous l'influence des acides chlorhydrique et bromhydrique, en acides chlorés ou bromés, appartenant à la famille parallèle d'acides à 4 équivalents d'oxygène (groupe formique) avec élimination de 1 molécule d'eau.

C'est ainsi que les acides glycolique et lactique devront engendrer, le premier, de l'acide acétique monochloré ou monobromé, le second, de l'acide propionique chloré ou bromé. Tels sont, en effet, les résultats prévus et réalisés par M. Kekulé et

que les équations suivantes mettent parfaitement en évidence :



$$C^4H^4O^6 + HCl = H^2O^2 + C^4H^3ClO^4,$$



$$C^4H^4O^6 + HBr = H^2O^2 + C^4H^3BrO^4,$$



$$C^6H^6O^6 + HBr = H^2O^2 + C^6H^5BrO^4.$$

De même qu'en remplaçant dans l'acide formique l'hydrogène non typique par le résidu d'un hydrocarbure de la première famille, on donne naissance à la série de ses divers homologues (acides acétique, butyrique, valérique, etc.), monoatomiques comme lui, de même on conçoit que le remplacement de cette même molécule d'hydrogène par un résidu d'alcool doive fournir toute une série d'acides à 6 atomes d'oxygène, tels que ceux qui font l'objet de ce Chapitre et dont l'acide lactique est le principal représentant.

Ces composés, qui sont monobasiques comme l'acide formique d'où ils dérivent, ne renfermant que 1 équivalent d'hydrogène remplaçable par des métaux, sont néanmoins diatomiques en ce qu'ils peuvent échanger contre des radicaux d'alcool ou d'acide 1 équivalent d'hydrogène, du fragment alcoolique.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations générales, qui nous paraissent établir le rôle de ces produits, et nous nous bornerons à étudier sommairement les représentants les plus intéressants du groupe.

PREMIER GROUPE.

(Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m}O^6$.)

(Dérivés des glycols de la forme : $C^{2m}H^{2m+2}O^4$.)

Le premier terme de cette intéressante série d'acides devrait être représenté par la formule



$C^2H^2O^6$,

dont l'anhydride serait par suite



C^2O^4.

Ce premier terme serait donc un hydrate d'acide carbonique et les carbonates deviendraient dès lors les homologues inférieurs des lactates.

Partant de cette idée, j'ai fait agir le perchlorure de phosphore sur du carbonate de soude desséché très-soigneusement, dans l'espoir d'obtenir le correspondant du chlorure de lactyle, qui ne serait autre que le chlorure de carbonyle ou acide chloroxycarbonique. L'expérience est venue détruire complétement mes prévisions.

Les carbonates ne sont donc pas les homologues inférieurs des lactates, et l'acide isomère de l'acide carbonique hydraté reste encore à découvrir.

Acide glycolique. (Éq. = 76.)

§ 603. Ce composé, qui est l'homologue inférieur de l'acide lactique, et qui, en réalité, forme le premier terme de la série lactique, s'obtient en faisant passer de l'acide nitreux dans une dissolution aqueuse de glycocolle ; il se dégage de l'azote, et si l'on traite la liqueur par l'éther, celui-ci se charge de l'acide glycolique qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme d'un sirop.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



$$C^4H^5AzO^4 + AzHO^4 = C^4H^4O^6 + H^2O^2 + 2Az.$$

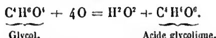
L'acide glycolique, ainsi préparé, présente à son maximum de concentration l'aspect d'un sirop épais qui ressemble beaucoup à l'acide lactique. Il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est fort acide; il ne précipite pas les sels métalliques; il donne naissance à des sels cristallisables, mais qui forment difficilement des cristaux parfaitement nets.

La composition de l'acide glycolique est exprimée par la formule



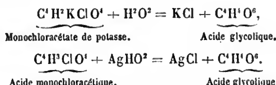
$$C^4H^4O^6.$$

§ 604. L'acide glycolique s'obtient très-facilement au moyen de l'oxydation lente du glycol. Cette transformation, entièrement comparable à celle de l'alcool en acide acétique, peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 4O = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}}$$

Enfin, suivant MM. Hofmann et Kekulé, l'acide glycolique prend naissance soit lorsqu'on chauffe une dissolution de monochloracétate de potasse, soit lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide monochloracétique avec de l'oxyde d'argent. La réaction s'explique au moyen des équations



$$\underbrace{C^4H^2KClO^4}_{\text{Monochloracétate de potasse.}} + H^2O^2 = KCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}},$$

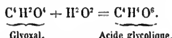
$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + AgHO^2 = AgCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}}$$

M. Schulze et, postérieurement, M. Church ont démontré que l'hydrogène naissant pouvait opérer la conversion de l'acide oxalique en acide glycolique. Voici la méthode employée par ce dernier. On ajoute de l'acide oxalique au fur et à mesure, et par petites portions, à de la grenaille de zinc mouillée par de l'acide

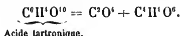
sulfurique faible, et l'on chauffe. Après un contact de deux heures on ajoute un excès d'un lait de chaux, on fait bouillir, on filtre et l'on sature l'excès de chaux par un contact d'acide carbonique. Le liquide, filtré de nouveau, fournit par la concentration un dépôt abondant de glycolate de chaux, d'où l'on extrait facilement l'acide au moyen de l'acide oxalique.

M. Cloëz a signalé dans les eaux mères de la fabrication du fulminate de mercure l'existence d'un acide auquel il donne le nom d'*acide homolactique,* dont la composition est identique à celle de l'acide glycolique.

L'action de l'eau sur le glyoxal permet encore d'obtenir l'acide glycolique. En effet, on a



Le dédoublement de l'acide tartronique, opéré sous l'influence de la chaleur, fournit aussi de l'acide glycolique



§ 605. A l'exception de l'acide obtenu par le procédé de Cloëz et par celui de Socoloffet-Strecker, qui constituent probablement des modifications isomériques, l'acide glycolique se sépare de ses dissolutions sous la forme de cristaux. De plus, parmi les échantillons cristallisés, il en est qui sont très-déliquescents, tandis que d'autres ne le sont pas, encore bien que la composition de ces divers produits soit complétement identique.

L'acide préparé par l'acide monochloracétique ou ses sels, ainsi que celui qu'on dérive de l'acide tartronique, est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se sépare de ce dernier dissolvant en beaux cristaux qui fondent entre 78 et 79 degrés, et présentent le phénomène de la surfusion. Ces cristaux sont très-déliquescents. Au-dessus de 150 degrés, l'acide glycolique donne naissance à des vapeurs dont l'odeur est pénétrante, qui se condensent en un liquide d'où se séparent des cristaux, qui probablement constituent le *glycolide*. Il se sépare en même temps de l'eau.

On peut donner naissance à deux sortes de dérivés alcooliques isomériques de l'acide glycolique, suivant qu'on substitue le radical d'alcool à l'hydrogène métallique ou métalloïdique. Dans le premier cas, on a des éthers neutres, tels que les *glycolates de méthyle, d'éthyle, d'amyle,* etc. ; dans le second cas, on a de véritables acides, tels que les acides *méthyl, éthyl, amyl,* etc., *glycoliques.*

En substituant pareillement à l'hydrogène du fragment alcoolique de l'acide des radicaux d'acides, on obtient des composés tels que les acides acétoglycolique, benzoïque, etc.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le bibromacétate ou le diodacétate d'argent du bromure ou de l'iodure, de l'argent se sépare, en même temps qu'il se forme de l'acide glycolique monobromé ou monoiodé



$$C^4H^3BrO^6,$$



$$C^4H^3I\ O^6.$$

La composition de l'acide glycolique est représentée par la formule



$$C^4H^4O^6.$$

Acide lactique. (Éq. = 90.)

§ 606. Ce composé, découvert par Scheele dans le lait aigri, fut retrouvé plus tard par Berzélius dans la chair des animaux récemment tués. Braconnot l'a rencontré dans l'eau sûre des amidonniers, dans le jus de betterave fermenté, dans les pois et les haricots cuits. M. Liebig en a constaté l'existence dans la choucroûte, qui le renferme en assez grande abondance. Plus récemment, M. Strecker a fait voir dans d'intéressantes recherches que l'acide lactique pouvait se rattacher à l'aldéhyde, dont on le fait dériver à l'aide de réactions fort ingénieuses. Il résulte en outre des travaux de M. Wurtz sur les glycols que ce produit prend encore naissance dans l'oxydation lente du propylglycol. Enfin, toutes les fois que du sucre ou des matières amylacées se trouvent en présence de certains ferments, ces substances se transforment en acide lactique.

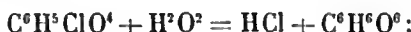
L'acide lactique prend naissance dans des conditions variées; nous nous contenterons d'énumérer les principales. On l'obtient:

1° Par l'oxydation lente du propylglycol :



$$C^6H^8O^4 + 4O = C^6H^6O^6 + H^2O^2;$$

2° Par l'action de l'eau sur l'acide chloropropionique ou sur un de ses sels :



$$C^6H^5ClO^4 + H^2O^2 = HCl + C^6H^6O^6;$$

3° Par l'action de l'acide nitreux sur l'alanine :



$$\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Alanine.}} + AzHO^4 = C^6H^6O^6 + H^2O^2 + Az^2;$$

4° Par l'hydrogénation de l'acide pyruvique, résultat qu'on obtient en traitant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de cet acide :



$$\underbrace{C^6H^4O^6}_{\text{Ac. pyruvique.}} + H^2 = C^6H^6O^6.$$

Aucun des procédés que nous venons d'indiquer sommairement n'est employé dans les arts pour la préparation en grand de cet acide. Pour atteindre ce but, on a recours aux matières amylacées ou sucrées qu'on soumet aux traitements suivants.

Si l'on introduit, par exemple, dans un vase, de l'orge germée fortement humectée d'eau, l'amidon contenu dans le grain se change d'abord en sucre sous l'influence de la diastase qui y est contenue, puis cette dernière, se modifiant graduellement par son exposition à l'air, se convertit finalement en un ferment capable de changer à son tour le sucre en acide lactique.

Les membranes animales, convenablement modifiées par leur exposition à l'air, peuvent également, d'après les observations intéressantes de M. Fremy, transformer, d'une manière complète, une dissolution de sucre en acide lactique.

Enfin la méthode suivante, due à MM. Boutron et Fremy, permet d'obtenir cet acide en quantité considérable. Elle est fondée sur l'action exercée par la caséine soit sur le lactose contenu dans

le lait, soit sur le glucose ou le sucre cristallisable. A cet effet, on introduit, dans un flacon de 6 à 7 litres de capacité, 3 à 4 litres de lait, auxquels on ajoute 200 à 300 grammes de lactose ou de glucose, et l'on abandonne les matières à l'air à la température d'environ 20 degrés. Au bout de quelques jours, la liqueur ayant acquis une réaction fortement acide, on la sature par du bicarbonate de soude, de manière à la neutraliser complétement. Cette précaution est importante, car, sans cela, la caséine, se coagulant sous l'influence de l'acide lactique formé, deviendrait inactive. Au bout d'un certain temps, la liqueur manifestant une réaction acide, on la sature comme précédemment, et l'on répète ces traitements jusqu'à la conversion complète du sucre en acide lactique. Une fois que la transformation est entièrement opérée, on fait bouillir le lait afin de coaguler la caséine, on filtre et l'on évapore avec précaution; on obtient de la sorte une matière sirupeuse fortement acide qu'on reprend par de l'alcool bouillant qui ne dissout que le lactate de soude. On verse alors dans cette liqueur une quantité convenable d'acide sulfurique, qui forme avec la soude un précipité, tandis que l'acide lactique demeure en dissolution. Afin de l'obtenir plus pur, on le sature par de la craie, on fait cristalliser le lactate de chaux, on le dissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par une quantité calculée d'acide oxalique.

M. Bensch conseille, une fois qu'on s'est procuré le lactate de chaux, de faire agir sur ce sel la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter toute la chaux, de filtrer et de faire bouillir pendant environ un quart d'heure la liqueur acide avec du carbonate de zinc. Le liquide filtré bouillant laisse déposer du lactate de zinc sous la forme de croûtes cristallines; l'évaporation des eaux mères en fournit une nouvelle proportion.

Le lactate de zinc, étant redissous dans l'eau, est décomposé par un courant d'acide sulfhydrique. On fait bouillir pour chasser l'excès de gaz, on filtre et l'on évapore à l'étuve le liquide clair qui laisse finalement de l'acide sirupeux.

Il est important, dans la préparation de l'acide lactique au moyen de la fermentation du sucre, de ne pas abandonner le mélange à l'air pendant un temps trop considérable, sans quoi l'acide

lactique se décomposerait à son tour pour donner naissance à de l'acide butyrique.

§ 607. L'acide lactique bien pur est incolore et dépourvu d'odeur; sa saveur est fortement acide. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, il est peu soluble dans l'éther.

Dans son plus grand état de concentration il est sirupeux; sa densité est égale à 1,215.

L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique. Il coagule sur-le-champ le lait bouillant. Il dissout avec une extrême facilité le phosphate de chaux des os. Peut-être faut-il rapporter à sa production anormale dans l'économie le causes du rachitisme.

Quand on le fait bouillir avec de l'acétate de potasse, il en dégage de l'acide acétique. Il ne forme aucun trouble dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane. Lorsqu'on chauffe l'acide lactique avec de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde de carbone pur se dégage sans trace d'acide carbonique. Verse-t-on de l'eau dans la dissolution qui est fortement colorée en brun, alors que le gaz a cessé de se dégager, il se sépare une matière noire.

Lorsqu'on maintient de l'acide lactique sirupeux pendant longtemps entre 130 et 150 degrés, il perd de l'eau qui entraîne en se dégageant une faible quantité d'acide, tandis qu'il reste pour résidu de l'acide lactique anhydre



$$C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Lorsque la température s'élève davantage et atteint 240 à 250 degrés, une portion de l'anhydride lactique se scinde en eau et en *lactide*



$$C^{6}H^{4}O^{4},$$

tandis qu'une autre partie se dédouble en eau, oxyde de carbone et aldéhyde.

Lorsque l'opération est conduite avec soin, l'acide lactique sirupeux fournit environ le cinquième de son poids de lactide.

Lorsque la distillation s'effectue à une température supérieure à 250 degrés, on obtient moins de lactide et plus d'aldéhyde.

Le lactide se dissout facilement dans l'alcool et s'en sépare

sous la forme de larges tables rhomboïdales incolores et transparentes.

L'eau ne le dissout pas sensiblement. Mis en présence de ce liquide, il se l'assimile graduellement et se change d'abord en acide lactique anhydre, puis en acide lactique hydraté. Cette transformation se produit plus rapidement à la température de l'ébullition ; elle est plus prompte encore lorsqu'on fait intervenir une base. C'est le premier exemple qui ait été signalé d'un corps neutre se changeant par un simple phénomène d'hydratation en un acide énergique; il est entièrement comparable à celui de la conversion de l'oxyde de carbone en acide formique.

Dans la distillation de l'acide lactique il se forme, outre le lactide et l'acide lactique anhydre, une substance liquide, d'une odeur forte et pénétrante, qui présente à l'égard de l'acide lactique une relation analogue à celle qu'on observe entre l'acétone et l'acide acétique. Ce produit, qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *lactone*, possède une composition représentée par la formule



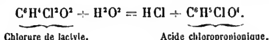
$$C^{10}H^{8}O^{4}.$$

Le lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme un produit cristallisable, qui n'est autre chose que la *lactamide;* ce même produit prend encore naissance dans l'action réciproque du gaz ammoniac sec et de l'acide lactique anhydre ; dans ce cas, il y a élimination d'eau. La lactamide, en fixant 2 équivalents d'eau, régénère du lactate d'ammoniaque.

§ 608. Le perchlorure de phosphore agit très-vivement sur l'acide lactique, et mieux sur le lactate de chaux desséché. A peine le mélange est-il chauffé, qu'il se dégage d'abondantes vapeurs qui se condensent en un liquide incolore, consistant en un mélange de *chlorure de lactyle* et de chloroxyde de phosphore. La plus grande volatilité de ce dernier produit permet de le séparer au moyen de rectifications ménagées.

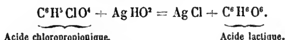
Le chlorure de lactyle, liquide parfaitement incolore au moment de sa préparation, noircit bientôt en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il bout un peu au-dessus de 140 degrés et se décompose partiellement. Ce corps est plus pesant que l'eau, dans laquelle il finit par se dissoudre, en formant de l'acide

chlorhydrique et de l'acide chloropropionique, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^6H^4Cl^2O^2}_{\text{Chlorure de lactyle.}} + H^2O^2 = HCl + \underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{Acide chloropropionique.}}.$$

Lorsqu'on sature la liqueur acide avec précaution par de l'oxyde d'argent, en ajoutant celui-ci par petites portions et chauffant doucement jusqu'à ce qu'une nouvelle dose ajoutée ne se transforme plus en chlorure, la liqueur renferme du lactate d'argent régénéré. Ce résultat est facile à comprendre, lorsqu'on songe que l'acide monochloropropionique se change, soit au contact de l'oxyde d'argent, soit au contact de la potasse, en chlorure et lactate. En effet, on a



$$\underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{Acide chloropropionique.}} + AgHO^2 = AgCl + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Il existe entre l'acide lactique et l'acide propionique une relation des plus étroites, et les expériences récentes de M. Lautemann prouvent qu'on peut changer, avec la plus grande facilité, l'acide lactique en acide propionique par l'action de l'acide iodhydrique en vases clos, à la température de 130 à 140 degrés. Celle-ci, du reste, n'est pas particulière à l'acide lactique, et, de même que les acides du groupe acétique peuvent, en fixant 2 équivalents d'oxygène, se transformer en des produits qui appartiennent à la série lactique, de même aussi les acides du groupe lactique peuvent, au moyen d'une réduction partielle opérée sous l'influence de l'acide iodhydrique, repasser, ainsi que nous l'avons vu précédemment, dans le groupe acétique.

L'acide lactique, chauffé pendant deux ou trois jours au bain-marie avec un peu plus de son volume d'une solution d'acide bromhydrique saturée à froid, se change en acide propionique monobromé, bouillant entre 202 et 204 degrés, qu'on peut extraire en agitant avec de l'éther le contenu des tubes, et soumettant la dissolution éthérée à l'évaporation. Fait-on agir l'hydrogène naissant sur cet acide bromopropionique, on le transforme en acide propionique normal; le fait-on bouillir avec de

l'oxyde de zinc, on régénère l'acide lactique sous la forme de lactate de zinc.

Chauffé pendant plusieurs heures à 130 degrés avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide lactique se dédouble, suivant M. Erlenmeyer, en aldéhyde et acide formique.

Un mélange bouillant d'acide sulfurique et de bichromate de potasse le transforme en acides acétique et formique.

D'après M. Strecker, l'acide sulfurique fumant donnerait naissance à de l'acide sulfométhylique par son contact avec l'acide lactique.

§ 609. L'acide lactique échange facilement l'un de ses deux équivalents d'hydrogène contre un équivalent de métal, tandis qu'il en échange un autre contre un équivalent d'un radical d'alcool ou d'acide, donnant ainsi naissance à de véritables acides, tels que les acides méthyl ou éthyllactique, acéto ou benzolactique.

On peut, d'après la constitution de l'acide lactique, concevoir l'existence de trois éthers lactiques distincts, savoir :

1° Un éther dans lequel l'hydrogène métallique est remplacé par de l'éthyle. Ce composé, qui est neutre, se dédouble, sous l'influence des alcalis, en alcool et acide lactique.

2° Un éther dans lequel l'hydrogène métalloïdique sera remplacé par de l'éthyle. Ce composé devra jouir des propriétés des acides et former des sels bien définis, ce que confirme l'expérience.

3° Enfin, un éther neutre renfermant 2 équivalents d'éthyle, l'un remplaçant l'hydrogène métallique, l'autre l'hydrogène métalloïdique. Cet éther, désigné sous le nom de *lactate diéthylique,* se dédouble, sous l'influence des bases, en alcool et acide éthyllactique.

Lorsqu'on fait bouillir le lactate diéthylique avec une solution alcaline, de l'eau de baryte par exemple, il se forme, en effet, de l'éthyllactate de cette base, lequel, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide *éthyllactique.*

C'est un liquide incolore, d'apparence huileuse, d'une saveur franchement acide. Il bout entre 195 et 198 degrés en se décomposant partiellement. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. L'addition de sel marin ou de sulfate de

soude à sa dissolution alcoolique l'en sépare sous la forme d'une huile.

On ne l'a pas obtenu sous forme solide par une forte réfrigération. L'acide iodhydrique le décompose en régénérant de l'acide lactique avec formation d'iodure d'éthyle.

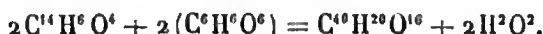
Les éthyllactates sont très-solubles et cristallisent difficilement. Le sel d'argent se sépare de ses dissolutions sous la forme d'aiguilles soyeuses. L'iodure d'éthyle le transforme en lactate diéthylique.

En traitant le lactate disodique en vases clos à 120 degrés par l'iodure de méthyle, on obtient du méthyllactate de soude, d'où l'on peut extraire un acide méthyllactique; les iodures de propyle, de butyle, d'amyle, etc., donneraient naissance à des résultats analogues.

§ 610. En faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'éther lactique, on obtient un liquide incolore très-mobile, dont l'odeur agréable rappelle celle des pommes de Calville. Il est neutre et décomposable par l'eau, dans laquelle il est insoluble, en acide acétolactique et alcool. La décomposition s'opère très-rapidement lorsqu'on maintient le mélange pendant deux ou trois heures à la température de 150 degrés.

L'*acide acétolactique* n'est pas volatil sans décomposition; il est entraîné par les vapeurs d'eau en se décomposant partiellement en acides acétique et lactique.

§ 611. Lorsqu'on maintient un mélange d'acide benzoïque et d'acide lactique à 200 degrés dans les proportions de 14 parties du premier contre 10 du second, jusqu'à ce qu'il cesse de dégager des vapeurs aqueuses, on obtient un résidu qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Cette masse est formée par un mélange d'acide benzoïque et d'un nouvel acide désigné sous le nom d'*acide benzolactique*. En traitant ce mélange par une quantité de carbonate de soude insuffisante pour produire la saturation, on dissout l'acide benzolactique seul. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



$$2C^{14}H^6O^4 + 2(C^6H^6O^6) = C^{40}H^{20}O^{16} + 2H^2O^2.$$

Celui-ci se présente sous la forme de cristaux incolores, tantôt

aplatis, tantôt allongés, présentant une analogie manifeste avec ceux de l'acide benzoïque. Au-dessus de 200 degrés, il se sublime sans éprouver de décomposition. L'ébullition prolongée avec l'eau le dédouble en acides lactique et benzoïque. L'addition d'un acide à l'eau accélère la décomposition.

Les homologues de l'acide benzoïque donneraient sans nul doute naissance à des composés semblables.

On peut engendrer également cet acide en faisant agir le chlorure de benzoïle sur l'acide lactique pur et sec, ou sur un lactate desséché, le lactate de chaux par exemple.

En faisant agir les chlorures d'acétyle, de butyryle, etc., sur le lactate éthylique, on obtient des éthers acétolactique, butyrolactique, etc., qui, par la saponification, régénèrent de l'alcool et donnent naissance à des sels, des acides acétolactique, butyrolactique, etc., analogues à l'acide benzolactique dont nous venons de parler précédemment.

La composition de l'acide lactique est exprimée par la formule



$$C^6H^6O^6.$$

On connaît deux isomères de cet acide, savoir : les acides sarcolactique et hydracrylique, dont nous allons faire une étude sommaire.

ACIDE SARCOLACTIQUE. (Éq. = 90.)

§ 612. Berzélius constata vers le commencement de ce siècle l'existence de l'acide lactique dans la liqueur qui baigne la chair musculaire, ainsi que dans divers liquides de l'économie, observation qui fut confirmée postérieurement par Liebig; mais ce dernier, ayant reconnu par une étude attentive que ce produit différait par quelques propriétés de l'acide de fermentation, le désigna, pour l'en distinguer, sous le nom d'acide *sarcolactique*.

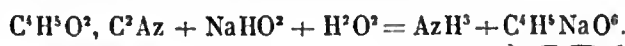
Les recherches récentes de M. Wislicenus semblent établir que l'acide lactique de fermentation renferme le radical éthylidène, tandis que l'acide sarcolactique contient le radical éthylène.

L'oxydation du glycol, qui renferme le radical éthylène, donne en effet naissance à de l'acide sarcolactique, tandis que l'aldé-

hyde qui contient le radical éthylidène engendre un acide identique à celui que fournit la fermentation des liquides sucrés.

Partant de là, M. Wislicenus s'est procuré l'acide sarcolactique en faisant agir la soude sur la *monocyanhydrine* du glycol. De l'ammoniaque se dégage en abondance, et l'on obtient un sel de soude amorphe et déliquescent, d'où l'on extrait l'acide en le traitant par l'acide sulfurique et reprenant par l'éther. L'évaporation de la liqueur éthérée laisse un résidu fortement sirupeux qui se dissout dans l'alcool.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^4H^5O^2, C^2Az}_{\text{Monocyanhydrine.}} + NaHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^4H^5NaO^6}_{\text{Sarcolactate de soude.}}.$$

Maintenu pendant quelque temps entre 130 et 150 degrés, cet acide se transforme, avec perte d'eau, en une masse très-visqueuse que l'eau ne dissout pas, mais qu'elle change progressivement en acide lactique.

La formation de l'acide sarcolactique dans les circonstances précédentes est toujours accompagnée de celle d'une certaine proportion d'acide ordinaire.

La composition de l'acide sarcolactique, identique à celle de l'acide lactique ordinaire, est représentée par la formule



$$C^6H^6O^6.$$

§ 613. D'après des recherches très-récentes de M. Wislicenus, l'acide lactique extrait de la viande serait un mélange de deux acides distincts, dont l'un, qu'il désigne sous le nom d'*acide paralactique,* serait optiquement actif, tandis que l'autre identique à l'acide éthylénolactique, obtenu synthétiquement au moyen de la monocyanhydrine du glycol, serait dépourvu de cette propriété.

Acide hydracrylique. (Éq. = 90.)

§ 614. Indépendamment de l'acide lactique de fermentation et de celui qu'on extrait des muscles, ou sarcolactique, lequel ne serait qu'un mélange de deux acides isomériques, dont la séparation

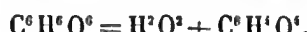
pourrait s'effectuer en mettant à profit l'inégale solubilité de leurs sels de zinc dans l'alcool, il existerait suivant M. Wislicenus un quatrième isomère qu'on obtient en faisant agir l'oxyde d'argent précipité sur l'acide β-propionique (lequel, comme nous le verrons plus tard, prend naissance dans l'action réciproque de l'iodure de phosphore et de l'acide glycérique).

La réaction étant terminée, on filtre le liquide, on précipite l'argent par l'acide sulfhydrique, on chasse l'excès de ce gaz au bain-marie, puis on sature par le carbonate de soude.

La liqueur étant de nouveau filtrée, puis soumise à l'évaporation, laisse déposer des prismes aplatis très-déliquescents, peu solubles dans l'alcool absolu, même bouillant.

Pour en extraire l'acide, on traite une dissolution concentrée de ce sel par l'acide sulfurique, et l'on agite avec de l'éther. La dissolution éthérée étant décantée, puis distillée au bain-marie, laisse un sirop très-acide.

Soumis à la distillation sèche, cet acide se dédouble très-nettement en eau et en acide acrylique, identique à celui qui résulte de l'oxydation de l'acroléine, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^6H^6O^6 = H^2O^2 + C^6H^4O^4.$$

De là le nom d'acide *hydracrylique* qui lui a été donné par M. Wislicenus.

La différence que l'on observe entre le dédoublement de cet acide et celui que subit l'acide lactique normal dans les mêmes circonstances, où l'on voit apparaître, avec le dégagement de la vapeur aqueuse, deux composés de même formule, mais doués de propriétés si différentes, l'acide acrylique et le lactide, établit une distinction bien nette entre la constitution de ces deux produits et rend parfaitement compte de leur isomérie.

La composition de l'acide hydracrylique est représentée par la formule



$$C^6H^6O^6.$$

Acides oxybutyriques. (Éq. = 104.)

§ 615. On connaît trois acides distincts représentés par la formule



$$C^8H^8O^6,$$

constituant le terme homologue immédiatement supérieur de l'acide lactique. Les uns dérivent de l'acide butyrique normal, les autres de l'acide isobutyrique.

Le plus anciennement connu, découvert par M. Städler et désigné par lui sous le nom d'*acide acétonique*, s'obtient en abandonnant à lui-même, à la température ordinaire, pendant au moins quinze à vingt jours, un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique. On fait bouillir ensuite pendant douze à quinze heures ce mélange dans un appareil à réfrigérant ascendant, on l'évapore enfin au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acétone. On continue l'évaporation en chauffant un peu plus fortement pour chasser l'acide formique produit, on sature enfin la liqueur acide par du carbonate de zinc.

Le sel de zinc, étant à son tour traité par l'acide sulfhydrique, fournit un liquide sirupeux qui, desséché soit dans le vide, soit sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré, donne une masse cristalline formée de longues aiguilles.

Ce produit est identique à l'acide obtenu par M. Morkownikoff au moyen de l'action de la baryte caustique sur l'acide isobutyrique monobromé.

Il est pareillement identique à l'acide méthoxalique de MM. Franckland et Duppa, qui prend naissance lorsque l'on chauffe pendant vingt-quatre heures entre 70 et 100 degrés un mélange d'oxalate et d'iodure méthyliques avec du zinc amalgamé.

La masse jaunâtre, d'aspect résineux, qui résulte de cette réaction, étant soumise à la distillation avec de l'eau, laisse un résidu qui renferme, indépendamment de l'excès de zinc, de l'iodure de zinc, de l'oxalate et le sel de zinc du nouvel acide; il se dégage

en outre de l'alcool méthylique qui vient se condenser dans le récipient.

Le résidu délayé dans l'eau, ayant été traité successivement par la baryte, l'acide carbonique et l'oxyde d'argent, a donné finalement du méthoxalate de baryte sous la forme d'aiguilles brillantes par l'évaporation de la liqueur. En traitant ce sel par l'acide sulfurique, on met l'acide en liberté.

L'acide méthoxalique est solide, incolore, il cristallise en beaux prismes qui ressemblent à l'acide oxalique. Il fond entre 75 et 76 degrés et se volatilise lentement, même à la température ordinaire. Il se sublime assez rapidement à 50 degrés et se dépose en prismes magnifiques sur les surfaces froides. Il bout vers 212 degrés et distille sans décomposition. C'est un acide énergique qui forme des sels nombreux, dont plusieurs cristallisent facilement.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^8H^8O^6.$$

Le deuxième acide oxybutyrique a été préparé par MM. Friedel et Machuca, en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'acide butyrique normal monobromé. Il est identique à celui que M. Wurtz a fait dériver du butylglycol par l'action de l'acide azotique faible.

Purifié, cet acide se présente sous la forme de cristaux rayonnés déliquescents qui se subliment sans éprouver d'altération.

Le troisième acide oxybutyrique, dont on doit la connaissance à MM. Markownikoff et Wislicenus, s'obtient à l'aide de méthodes complexes dont il serait trop long de parler ici. Ce produit diffère de ses isomères en ce que, abandonné sous le récipient de la machine pneumatique, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique au maximum de concentration, il donne une masse sirupeuse d'où, avec le temps, il ne se sépare pas trace de cristaux. Cette dernière variété d'acide oxybutyrique se dissout en forte proportion dans l'eau et forme avec les oxydes de zinc et de plomb des sels très-solubles. M. Wurtz pense que l'acide qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'oxyde d'argent sur l'*aldol* est identique à ce dernier.

La composition de ces deux acides oxybutyriques est représentée, de même que pour le précédent, par la formule


$C^8H^8O^6$.

Acide leucique. (Éq. = 132.)

§ 616. Obtenu pour la première fois par Strecker, en faisant agir l'acide nitreux sur la leucine, cet homologue supérieur de l'acide lactique a été dérivé postérieurement de cette substance en faisant agir sur elle le chlore en présence d'une dissolution alcaline.

On l'obtiendrait sans nul doute, ou tout au moins un isomère, en faisant agir en tubes scellés, à une température de 100 et quelques degrés, de l'eau, soit sur l'acide caproïque monobromé, soit sur son sel de potasse.

MM. Franckland et Duppa ont fait récemment connaître un procédé très-simple qui permet d'obtenir par synthèse non-seulement l'acide leucique, mais encore toute une série de composés homologues.

Pour obtenir l'acide leucique en particulier, il suffirait de remplacer dans l'acide oxalique 2 équivalents d'oxygène par 2 équivalents d'éthyle. La substitution des autres radicaux alcooliques permettrait de préparer les divers homologues.

Cette substitution de l'éthyle à l'oxygène a été effectuée par ces savants en faisant agir directement le zinc éthyle sur l'éther oxalique.

Depuis ils ont fait connaître une méthode plus simple et plus commode qui consiste à chauffer en vase clos de l'éther oxalique avec un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc en proportions équivalentes. On engendre ainsi le zinc éthyle dans la réaction elle-même.

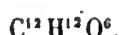
L'opération est terminée lorsque le mélange s'est solidifié en une masse d'apparence résineuse. La distillation de cette dernière avec de l'eau fournit une quantité notable d'éther leucique. d'où l'on peut retirer l'acide en le saponifiant par la potasse caustique.

§ 617. L'acide leucique cristallise en aiguilles incolores fusibles à

73 degrés. Il présente à un haut degré le phénomène de la surfusion; lorsqu'il a été fondu, il se maintient quelquefois liquide à la température de zéro. Sa saveur est amère et sa réaction très-acide. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Chauffé progressivement, il se sublime vers 100 degrés. A une température supérieure, il perd de l'eau et laisse pour résidu un liquide sirupeux qui, très-probablement, est de l'acide leucique anhydre. Chauffé convenablement, il donnerait sans doute un homologue du lactide.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^{12}O^{6}.$$

DEUXIÈME GROUPE.

(Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m-8}O^{6}$.)
(Dérivés des glycols de la forme : $C^{2m}H^{2m-6}O^{4}$.)

§ 618. On connaît, dans la série aromatique, trois acides isomères dont les fonctions chimiques sont entièrement analogues à celles de l'acide lactique et qui répondent à la formule



$$C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Ce sont les acides *oxybenzoïque, paroxybenzoïque* et *salicylique;* nous allons les examiner successivement.

Le premier dérive de l'acide benzoïque, le deuxième de l'acide dracylique et le troisième de l'acide salicylique.

Tous trois se décomposent partiellement sous l'influence de la chaleur seule, et totalement lorsqu'on fait intervenir une base, en acide carbonique et en un produit identique, le phénol.

Nous étudierons en conséquence à côté l'un de l'autre ces trois acides qui dans la série aromatique nous offriront des relations analogues à celles que nous a présentées l'acide lactique, qui est le principal représentant de cette sorte de composés dans la série grasse.

Acide oxybenzoïque. (Éq. = 138.)

§ 619. Ce produit peut s'obtenir, d'après M. Gerland, en faisant arriver de l'acide azoteux en vapeur dans une solution concentrée et bouillante d'acide amidobenzoïque, et continuant l'action tant qu'il se dégage de l'azote. La liqueur, en se refroidissant, laisse déposer de l'acide oxybenzoïque impur sous la forme d'une poudre cristalline colorée. Pour le purifier, on le transforme en sel de chaux, qu'on décolore au moyen du noir animal et qu'on décompose ultérieurement par l'acide chlorhydrique.

Le procédé de M. Barth est plus avantageux ; il consiste à chauffer le sulfobenzoate de potasse avec deux à trois fois son poids d'hydrate de potasse en fusion ; la masse étant reprise par l'eau donne une solution qu'on sursature par l'acide sulfurique et qu'on agite ensuite avec de l'éther. L'évaporation de ce dernier laisse, sous la forme de croûtes cristallines blanches, l'acide oxybenzoïque qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide benzoïque monochloré, traité par la potasse fondue, fournirait également de l'acide oxybenzoïque.

§ 620. L'acide oxybenzoïque se présente sous la forme d'une poudre cristalline formée de petits prismes. Il fond entre 190 et 195 degrés. Chauffé lentement, il distille en grande partie sans éprouver d'altération ; chauffé brusquement, il se dédouble en acide carbonique et phénol.

A peine soluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool, il se dissout facilement dans ces liquides bouillants. Sa solution aqueuse se distingue de celle de l'acide salicylique en ce que les sels de fer au maximum ne la colorent pas en violet. C'est un acide assez énergique. Il est à la fois monobasique et diatomique, à la manière de l'acide lactique.

Cet acide forme, avec le méthyle et l'éthyle, trois séries de composés, isomères de ceux que fournit l'acide salicylique et doués de propriétés exactement semblables.

Les acides méthoxybenzoïque et éthoxybenzoïque, isomères de l'huile de gaultherie et de l'acide éthylsalicylique, se comportent avec les bases de la même manière que ces derniers.

L'acide oxybenzoïque éprouve, d'après les recherches récentes de MM. Barth et Senhofer, une modification curieuse, soit lorsqu'on le chauffe simplement, soit lorsqu'on fait agir sur lui des substances douées d'une grande affinité pour l'eau. Il se dédouble en effet, dans ces circonstances, en eau et en une substance qui présente la composition de l'alizarine, ainsi que l'exprime l'équation



$$2(C^{14}H^6O^6) = 2H^2O^2 + C^{28}H^8O^8.$$

Ce produit, qui possède exactement la composition de l'aliza-

rine, se réduit, ainsi que cette substance, en anthracène, lorsqu'on le chauffe avec de la poudre de zinc. Il se présente tantôt sous la forme de croûtes cristallines jaunâtres, tantôt sous la forme d'une poudre cristalline jaune qui présente la plus grande ressemblance avec l'acide chrysophanique. MM. Barth et Senhofer proposent de désigner ce composé, dont les propriétés sont très-différentes de celles de l'alizarine et de l'isoalizarine, sous le nom d'*anthraflavone*.

La composition de l'acide oxybenzoïque est représentée par la formule



$$C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Acide paroxybenzoïque. (Éq. = 138.)

§ 621. Cet acide, isomère du précédent, est contenu dans l'acide anisique, qui n'est autre que l'*acide méthylparoxybenzoïque*, ainsi que l'a démontré M. Saytzeff. Pour l'en retirer, on chauffe ce dernier avec une solution saturée d'acide iodhydrique, à une température de 125 à 130 degrés, soit en tubes scellés, soit au réfrigérant ascendant. L'acide anisique se dédouble, dans ces circonstances, en iodure de méthyle qui se sépare facilement, en raison de sa grande volatilité, et en acide paroxybenzoïque qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

D'après M. Barth, il serait plus avantageux de décomposer l'acide anisique par la potasse. A cet effet, on introduit dans une capsule de l'acide anisique et de la potasse solide dans les rapports de 1 à 4 en poids. On ajoute à ce mélange la plus petite quantité d'eau possible; on évapore et l'on chauffe le produit jusqu'à ce qu'il cesse de se boursoufler. La matière refroidie étant dissoute dans l'eau est décomposée par un acide minéral, sulfurique ou chlorhydrique, et l'on agite avec de l'éther. La solution éthérée décantée, puis soumise à l'évaporation, abandonne l'acide paroxybenzoïque.

§ 622. L'acide paroxybenzoïque se présente tantôt sous la forme de longues aiguilles, tantôt en prismes courts. Les cristaux renferment 1 molécule d'eau qu'ils perdent à 100 degrés en s'opalisant. Il fond entre 208 et 210 degrés. Peu soluble dans l'eau

froide, il se dissout très-bien dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il ne produit pas de coloration violette dans la dissolution des sels de peroxyde de fer, il y détermine seulement la formation d'un précipité jaune.

Comme tous les acides de ce groupe, l'acide paroxybenzoïque fournit trois séries d'éthers, savoir : des éthers monoalcooliques acides ou neutres, qui sont isomères, et des éthers dialcooliques, qui sont neutres.

L'acide méthylparoxybenzoïque, qui n'est autre que l'acide anisique, peut s'obtenir facilement en chauffant en vase clos à 130 degrés de l'acide paroxybenzoïque, de la potasse et de l'iodure de méthyle; on obtient ainsi du méthylparoxybenzoate ou anisate de méthyle, qui, saponifié par une solution de potasse caustique, donne de l'anisate de potasse, d'où l'on peut facilement retirer l'acide anisique.

L'opération précédente nous a donné primitivement, ainsi que nous venons de le voir, l'éther dialcoolique.

On obtiendrait l'éther neutre monoalcoolique, isomère de l'acide anisique, en chauffant à 120 degrés le paroxybenzoate de potasse avec de l'iodure de méthyle.

En substituant à l'iodure de méthyle, dans les réactions précédentes, les iodures d'éthyle, de propyle, d'amyle, etc., on obtiendrait des composés analogues à ceux que nous venons de décrire.

Le chlore, le brome et l'iode donnent avec l'acide paroxybenzoïque des dérivés par substitution. Il en est de même de l'acide nitrique. On obtient, suivant l'état de concentration de l'acide et la durée du contact, un acide mono et un acide binitré. Ceux-ci se changent en acides amidés sous l'influence de l'hydrogène naissant.

La composition de l'acide paroxybenzoïque est représentée par la formule



$$C^{14}H^{6}O^{6}.$$

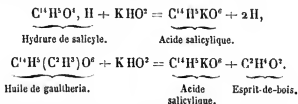
Acide salicylique. (Éq. = 138.)

§ 623. A côté de l'acide benzoïque vient se placer un acide isomère des deux précédents, qui, présentant avec lui d'assez grandes ressemblances, s'en distingue néanmoins d'une manière nette par un certain nombre de propriétés.

Il existe entre l'acide salicylique et l'acide benzoïque la même relation qu'entre l'acide azotique et l'acide azoteux. Par l'ensemble de ses caractères, ce composé se rapproche de l'acide lactique; c'est pour cette raison que nous l'étudions avec ses deux isomères dans un groupe spécial, à la suite des composés lactiques.

L'acide salicylique peut s'obtenir soit par la réaction de la potasse sur l'*hydrure de salicyle,* soit par la réaction de la même base sur l'*huile de gaultheria.* Cette dernière méthode est préférable, en ce qu'elle permet d'obtenir, avec une très-grande facilité et en abondance, l'acide en question.

La réaction s'explique facilement dans les deux cas :



$$\underbrace{C^{14}H^5O^4, H}_{\text{Hydrure de salicyle}} + KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^5KO^6}_{\text{Acide salicylique}} + 2H,$$

$$\underbrace{C^{14}H^5(C^2H^3)O^6}_{\text{Huile de gaultheria}} + KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^5KO^6}_{\text{Acide salicylique}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit-de-bois}}.$$

On peut également l'obtenir en faisant agir l'hydrate de potasse sur la coumarine ou sur l'indigo, sous l'influence d'une température supérieure à 200 degrés.

Enfin M. Kolbe en a réalisé la synthèse en faisant agir le gaz carbonique sur le phénol en présence du sodium, sous l'influence d'une douce chaleur.

En effet, on a



$$C^2O^4 + C^{12}H^6O^2 + Na = C^{14}H^5NaO^6 + H.$$

En remplaçant dans cette expérience le sodium par du po-

tassium bien pur, M. Kolbe a constaté la formation, non plus de l'acide salicylique, mais de son isomère, l'acide paroxybenzoïque. Le sodium renferme-t-il du potassium ou ce dernier métal du sodium, on obtient des mélanges de ces deux acides dans lesquels l'acide salicylique prédomine lorsqu'on fait usage de sodium impur, dans lesquels l'acide paroxybenzoïque en forme la majeure partie lorsque le potassium renferme du sodium.

§ 624. Préparé par l'un ou l'autre des procédés que nous venons d'indiquer, l'acide salicylique se présente sous la forme de prismes volumineux lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool. Il est incolore. Sous l'influence d'une température un peu supérieure à 100 degrés, il fond et se sublime en aiguilles déliées très-brillantes.

Il est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles très-brillantes. Il se dissout facilement dans l'alcool.

L'éther le dissout en assez forte proportion à la température ordinaire ; il en prend davantage à chaud. La dissolution fournit, par l'évaporation spontanée, des cristaux d'un grand volume et d'une régularité parfaite.

L'essence de térébenthine en dissout à peine à froid ; à la température de son ébullition, elle en dissout environ $\frac{1}{5}$ de son poids et se prend en masse par le refroidissement.

La dissolution aqueuse de cet acide donne, avec les sels de peroxyde de fer, une coloration violette très-intense et très-riche, tout à fait caractéristique.

L'acide salicylique, mis en présence du chlore, donne des produits cristallisés dérivés par substitution.

Il en est de même du brome.

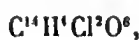
Ces composés sont représentés par les formules

$C^{14}H^5ClO^6$,

Acide monochlorosalicylique.

$C^{14}H^5BrO^6$,

Acide monobromosalicylique.

$C^{14}H^4Cl^2O^6$,

Acide bichlorosalicylique.

$C^{14}H^4Br^2O^6$.

Acide bibromosalicylique.

On connait également un acide *mono* et un acide *diiodosalicylique*.

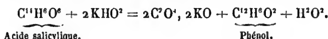
L'acide azotique le transforme successivement en acide indigotique par un simple phénomène de substitution, puis en acide picrique. Dans ce dernier cas, il se produit encore une substitution accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, dissout l'acide salicylique en formant un acide sulfoconjugué qui, sous l'influence de la chaleur et d'un excès de potasse, se change en *acide oxysalicylique*.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et du peroxyde de manganèse, il donne naissance à de l'acide formique.

Si l'on porte un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide salicylique à la température de 70 degrés environ, puis qu'on projette dans le liquide des fragments de chlorate de potasse, il s'établit une réaction très-vive, la matière s'échauffe beaucoup, et bientôt il se dépose au fond du vase une huile rougeâtre contenant une quantité notable de *chloranyle,* qu'on peut extraire au moyen de l'alcool.

L'acide salicylique forme avec les bases des sels cristallisés et bien définis. Le salicylate de chaux se sépare de ses dissolutions par une évaporation lente sous la forme de gros cristaux. Le salicylate de plomb cristallise en beaux prismes. Les salicylates alcalins soumis à la distillation donnent un résidu de carbonate, et laissent dégager une matière huileuse qui n'est autre que l'*hydrate de phényle* ou le *phénol.* On a



$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide salicylique.}} + 2KHO^{2} = 2C^{2}O^{4},\ 2KO + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}} + H^{2}O^{2}.$$

La composition de l'acide salicylique est représentée par la formule



$$C^{14}H^{6}O^{6}.$$

§ 625. Lorsqu'on fait agir le chloroxyde de phosphore sur le salicylate de soude sec, on obtient de l'acide salicylique anhydre, ainsi qu'un produit visqueux incristallisable qui ne diffère de l'acide normal que par 2 molécules d'eau de moins, présentant avec

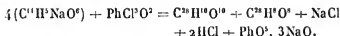
ce composé les relations qu'on observe entre le lactide et l'acide lactique.

Ce dernier produit, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^{4}O^{4},$$

se présente sous la forme d'un corps blanc, amorphe, inattaquable par l'eau chaude, et très-peu soluble dans l'alcool bouillant. Une solution de carbonate de soude ne l'attaque pas même à l'ébullition, mais une lessive de potasse le transforme rapidement en salicylate alcalin. La formation de l'acide salicylique anhydre et du *salicylide* analogue au lactide, dans la réaction précédente, peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation



$$4(C^{14}H^{5}NaO^{6}) + PhCl^{3}O^{2} = C^{28}H^{10}O^{10} + C^{28}H^{8}O^{8} + NaCl + 2HCl + PhO^{5}, 3NaO.$$

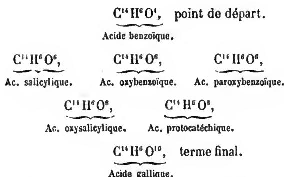
L'existence du salicylide établit un lien étroit entre les acides lactique et salicylique, ce qui justifie suffisamment la place que nous lui faisons occuper.

L'acide salicylique monobromé se change par l'action de la potasse en acide oxysalicylique. Ce dernier donne, par son contact avec le brome, un dérivé qui se change à son tour, sous l'influence de la potasse, en *acide gallique*.

L'acide paroxybenzoïque donne pareillement un dérivé monobromé, isomère de l'acide *monobromosalicylique*, qui, sous l'influence de la potasse, se change en un isomère de l'acide oxysalicylique, l'*acide protocatéchique*. Ce dernier donne à son tour un dérivé monobromé qui se transforme au contact de la potasse en *acide gallique*.

L'acide oxybenzoïque absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et donne un acide sulfoconjugué qui, par l'action de la potasse, fournit de l'acide protocatéchique accompagné d'une très-petite quantité d'un acide isomère, l'*acide dioxybenzoïque*. L'acide oxybenzoïque se comporte très-sensiblement, comme on le voit, de la même manière que l'acide paroxybenzoïque. Il n'existerait donc en réalité que deux acides dioxydés, l'acide oxysalicylique et l'acide protocatéchique. On aurait, par

suite,



Nous allons étudier maintenant quelques dérivés méthylés de ces acides.

ACIDE MÉTHYLSALICYLIQUE. (Éq. = 152.)

§ 626. M. Graebe s'est procuré un isomère de l'acide anisique en faisant réagir en tubes scellés 2 parties d'iodure de méthyle sur 1 partie d'huile de gaultheria et $\frac{1}{2}$ partie de potasse caustique dissoute dans l'alcool, le mélange étant maintenu pendant plusieurs heures à la température de 110 à 120 degrés. La réaction étant terminée, on sépare l'excès d'iodure méthylique par la distillation, puis on précipite par addition d'eau l'éther diméthylsalicylique formé. L'ébullition de ce dernier avec une solution de soude caustique donne naissance à du méthylsalicylate qu'on décompose ultérieurement par l'acide chlorhydrique. Le précipité lavé renferme toujours un peu d'acide salicylique dont on le débarrasse soit au moyen de plusieurs cristallisations, soit en le faisant digérer avec un lait de chaux, qui donne naissance à du salicylate de chaux bibasique à peu près insoluble, tandis que le méthylsalicylate demeure en dissolution. On décompose alors le sel par l'acide chlorhydrique, on jette le précipité sur un filtre, on le dessèche, et finalement on le fait cristalliser.

Le même acide prendrait également naissance, d'après M. Graebe, dans l'action réciproque du salicylate de méthyle et du sodium, par suite d'une transposition moléculaire.

L'acide méthylsalicylique, peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'éther et l'alcool. Il se sépare de sa dissolution dans ce dernier véhicule, soit sous la forme de grandes tables anhydres, soit sous la forme de prismes bien définis, qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit.

On ne peut le sublimer à la manière de son isomère l'acide anisique. Au delà de 200 degrés, il se dédouble en anisol et acide carbonique.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Acide anisique. (Éq. = 152.)

§ 627. Ce composé, dont on doit la découverte à M. Cahours, prend naissance lorsqu'on fait agir de l'acide nitrique étendu sur les essences d'anis, de badiane et de fenouil.

Laurent en a, de son côté, signalé la formation dans l'oxydation de l'essence d'estragon au moyen de l'acide nitrique.

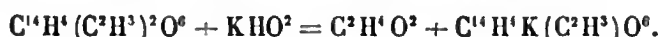
On l'obtiendrait également en faisant agir sur ces essences un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Lorsqu'on fait usage d'acide nitrique pour la préparation de l'acide anisique, il se forme toujours, alors même qu'il est dilué convenablement, une certaine quantité d'acide nitranisique. Pour s'en débarrasser, on traite le produit de la réaction par une dissolution étendue d'ammoniaque qui dissout les acides anisique et nitranisique sans toucher à la résine brunâtre et molle qui a pris naissance en même temps. On amène, à l'aide d'une douce chaleur, le liquide clair à l'état d'un sirop épais; on reprend par l'eau bouillante et l'on filtre sur du noir animal.

Le liquide, évaporé convenablement, laisse alors déposer de gros cristaux d'anisate d'ammoniaque, tandis que le nitranisate reste dans les eaux mères. Après avoir purifié l'anisate par une ou deux cristallisations dans l'alcool, on le dissout dans l'eau bouillante, et l'on ajoute à la dissolution encore chaude de l'acide nitrique faible. Par le refroidissement, l'acide anisique se sépare sous la forme de belles aiguilles, qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

L'aldéhyde anisique, soumise à l'action de la potasse en fusion, se change pareillement en acide anisique avec dégagement d'hydrogène.

Enfin M. Ladenbourg a reproduit synthétiquement l'acide anisique en faisant agir la potasse sur le paroxybenzoate diméthylique. Ce produit ne se saponifie qu'à moitié; dans ces circonstances, 1 équivalent de méthyle se dégagerait à l'état d'esprit-de-bois, tandis que l'autre reste fixé dans la molécule de l'acide paroxybenzoïque et le transforme en acide anisique

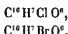


$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{6} + KHO^{2} = C^{2}H^{4}O^{2} + C^{14}H^{4}K(C^{2}H^{3})O^{6}.$$

§ 628. A l'état de pureté, l'acide anisique se présente sous la forme de longues aiguilles qui possèdent beaucoup d'éclat. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en cristaux très-nets par un refroidissement lent. Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique.

Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid. Ses dissolutions rougissent le tournesol. Il fond à 175 degrés et se prend par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles entrecroisées.

Le chlore et le brome l'attaquent en donnant naissance à des produits de substitution représentés par les formules



$$C^{16}H^{7}ClO^{6},$$
$$C^{16}H^{7}BrO^{6}.$$

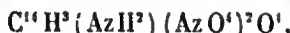
L'acide nitrique moyennement concentré l'attaque à l'aide de l'ébullition et le transforme en acide nitranisique



$$C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6}.$$

L'acide nitrique fumant le transforme, suivant la durée de la réaction, en phénate de méthyle bi et trinitré. On observe en même temps la formation d'un autre produit considéré par M. Cahours comme du *trinitranisol* et désigné par lui sous le nom d'*acide chrysanisique*, en raison de sa belle couleur jaune d'or. MM. Kellner et Beilstein, qui ont repris l'étude de cet acide, le considèrent comme un isomère du trinitrotoluène, et M. Sal-

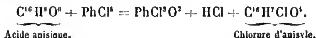
kowski, dans un travail plus récent, lui assigne la formule



$$C^{14}H^{3}(AzH^{2})(AzO^{4})^{2}O^{4},$$

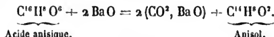
ce qui en ferait un acide *amidobenzoïque*.

Le perchlore de phosphore agit énergiquement sur l'acide anisique à l'aide d'une douce chaleur, avec production d'acide chlorhydrique, de chloroxyde de phosphore et de chlorure d'anisyle, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide anisique.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + \underbrace{C^{16}H^{7}ClO^{4}}_{\text{Chlorure d'anisyle.}}$$

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, l'acide anisique se scinde en acide carbonique et *anisol* ou phénate de méthyle



$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide anisique.}} + 2\,BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Anisol.}}$$

Chauffé pendant quinze à vingt heures avec de l'acide iodhydrique dans des tubes scellés à la lampe, l'acide anisique se dédouble en iodure de méthyle et acide paroxybenzoïque



$$C^{16}H^{8}O^{6} + IH = C^{2}H^{3}I + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

L'acide anisique s'unit aux oxydes métalliques et forme des sels qui, pour la plupart, cristallisent avec facilité. Les anisates alcalins et terreux se dissolvent très-bien dans l'eau ; ceux de plomb, de mercure et d'argent y sont peu solubles.

En faisant agir de l'acide sulfurique sur une dissolution d'acide anisique dans l'esprit-de-bois ou dans l'alcool, il donne naissance aux anisates de méthyle ou d'éthyle.

La composition de l'acide anisique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Acide vanillique. (Éq. = 152.)

§ 629. On sait qu'après un certain temps de conservation les gousses de vanille se recouvrent de cristaux blancs aiguillés

auxquels on donne le nom de *givre de vanille*. Ces cristaux se dissolvent assez facilement dans l'eau bouillante et s'en séparent par le refroidissement, sous la forme de prismes transparents susceptibles d'acquérir 2 à 3 centimètres de longueur.

Ce produit, qui possède la même composition que l'acide anisique et qui, sous l'influence de l'acide iodhydrique, se dédouble de même en fournissant de l'iodure de méthyle, s'en distingue en ce que, au lieu de donner quelques isomères de l'acide paroxybenzoïque, il fournit un produit complémentaire mal défini. Il se comporte en outre, avec l'iode, d'une manière toute différente. En effet, tandis qu'une dissolution aqueuse d'acide anisique, mélangée à une dissolution alcoolique d'iode, n'éprouve pas d'altération appréciable alors qu'on a maintenu ce mélange pendant vingt-quatre heures à une température d'environ 50 degrés, l'acide vanillique échange, dans les mêmes circonstances, 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'iode, et donne le composé



$$C^{16}H^{7}IO^{6}.$$

En augmentant la proportion, on peut pousser la substitution plus loin, et obtenir un acide diiodé



$$C^{16}H^{6}I^{2}O^{6}.$$

Le chlore et le brome agissent de la même manière et donnent naissance à des isomères des acides chloro et bromoanisiques. L'acide vanillique, isomère de l'acide anisique, est pareillement isomère des acides *oxytoluique* et *méthylsalicylique*.

MM. Tiemann et Haarmann se sont procuré tout récemment l'acide vanillique en faisant agir des corps oxydants tels qu'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, par exemple sur le composé

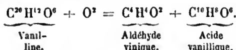


$$C^{20}H^{12}O^{6},$$

qui prend naissance dans le dédoublement d'un glucoside contenu dans le cambium des conifères, et désigné pour cette raison sous le nom de *coniférine*.

La transformation du composé précédent en acide vanillique est accompagnée de la production d'aldéhyde vinique, résultat

dont il est facile de se rendre compte à l'inspection de l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{6}}_{\text{Vanil-line.}} + O^{2} = \underbrace{C^{4}H^{4}O^{2}}_{\text{Aldéhyde vinique.}} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide vanillique.}}.$$

Fondu avec de la potasse ou de la soude caustiques, l'acide vanillique se change en acide protocatéchique avec élimination d'acide carbonique et d'hydrogène.

Si l'on rapproche ce résultat de la transformation de l'acide vanillique en chlorure de méthyle et aldéhyde protocatéchique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique sous pression, on sera conduit à considérer l'acide vanillique comme l'aldéhyde protocatéchique méthylée



$$C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{6}.$$

La composition de l'acide vanillique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Acide phlorétique. (Éq. = 166.)

§ 630. Cet acide, homologue de l'acide salicylique, dont on doit la découverte à M. Hlasiwetz, s'obtient en faisant bouillir la phlorétine avec une dissolution de potasse d'une densité de 1,25, et évaporant jusqu'à consistance d'un sirop épais. Après avoir dissous ce résidu dans la moindre quantité d'eau possible, on fait passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique, on évapore à sec, et l'on reprend par l'alcool bouillant qui dissout le sel du nouvel acide et n'exerce aucune action sur le carbonate alcalin. La dissolution alcoolique étant évaporée, puis reprise par l'eau, laisse déposer un précipité cristallin lorsqu'on la traite par un excès d'acide chlorhydrique.

Les cristaux exprimés dans du papier buvard sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide phlorétique forme de longs prismes friables qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide salicylique. Il se

dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels cristallisent très-bien.

Le chlore, le brome et l'acide azotique se comportent à l'égard de ce composé de la même manière qu'avec l'acide salicylique.

L'acide phlorétique s'éthérifie facilement; lorsqu'on traite son éther par l'ammoniaque, il s'y dissout graduellement en se décomposant. On obtient dans ces circonstances un acide amidé qui n'est autre que l'*acide phloréthylamique*



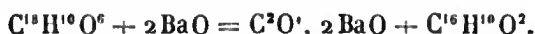
$$C^{18}H^{11}AzO^{4}.$$

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustiques, l'acide phlorétique se dédouble, à la manière de l'acide salicylique, en acide carbonique et en un homologue de l'hydrate de phényle bouillant à 200 degrés, dont la composition est représentée par la formule



$$C^{16}H^{10}O^{2}.$$

Sa formation peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$C^{18}H^{10}O^{6} + 2BaO = C^{2}O^{4}, 2BaO + C^{16}H^{10}O^{2}.$$

La composition de l'acide phlorétique est représentée par la formule



$$C^{18}H^{10}O^{6}.$$

Acide oxycuminique. (Éq. = 180.)

§ 631. Lorsqu'on fait passer un courant de bioxyde d'azote dans une solution d'acide amidocuminique dans de l'acide nitrique de concentration moyenne, il se produit un dégagement continu d'azote, en même temps qu'il se sépare graduellement un acide non azoté, désigné par M. Cahours sous le nom d'*acide oxycuminique*.

Cet acide, qui cristallise en petits prismes de couleur jaune brunâtre, se dissout mal dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante et facilement dans l'alcool. Il forme avec les bases des sels bien cristallisés. On n'a pas étudié jusqu'à présent les réactions de cet acide.

Sa composition est représentée par la formule



$$C^{20}H^{12}O^{6}.$$

Acide thymotique.

§ 632. Ce composé s'obtient facilement au moyen de la méthode employée par M. Kolbe pour la production artificielle de l'acide salicylique, méthode qui consiste à faire agir simultanément sur le thymol l'acide carbonique et le sodium. Le thymotate de soude formé, étant décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide thymotique, qu'on purifie en le distillant avec de l'eau. L'acide entraîné par la vapeur aqueuse se condense sous la forme de flocons blancs qu'on comprime dans du papier buvard.

L'acide thymotique se présente sous la forme d'une masse blanche légère, d'aspect soyeux. Presque insoluble dans l'eau froide, il se dissout en petites quantités dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par un refroidissement lent en aiguilles longues et soyeuses.

Il fond à 120 degrés et se sublime sans altération.

La dissolution aqueuse d'acide thymotique se colore peu à peu en beau bleu au contact d'un sel de peroxyde de fer. La solution du thymotate d'ammoniaque se colore immédiatement en bleu foncé lorsqu'on y verse quelques gouttes d'une dissolution de sesquichlorure de fer.

Distillé sur de la baryte caustique, l'acide thymotique se décompose en acide carbonique et thymol.

L'acide thymotique forme avec la baryte un sel qui cristallise en grandes tables brillantes.

La composition de cet acide est représentée par la formule

$$C^{22}H^{14}O^{6}.$$



CHAPITRE XIII.

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES SE RATTACHANT AUX GLYCOLS.

Acide oxalique. Examen des divers modes de production de ce composé. Préparation en grand. Propriétés et réactions. — Acide malonique. — Acide succinique. — Acide adipique. — Acide pimélique. — Acide sébacique. — Acides bibasiques se rattachant à la série aromatique. — Acides phtalique, isophtalique, insolinique, etc.

§ 633. Les acides dont nous allons tracer l'histoire se rattachent, comme les précédents, aux glycols, dont on peut les faire dériver par une oxydation plus énergique. Non-seulement ils sont diatomiques comme eux, c'est-à-dire susceptibles d'échanger 2 équivalents d'hydrogène, l'un contre un radical électronégatif et le second contre un radical électropositif, mais ils sont de plus bibasiques, différences dont il est facile de se rendre compte. En effet, les acides du groupe lactique sont, ainsi que nous l'avons fait voir, des acides alcools qu'on peut considérer comme dérivant de l'acide formique par la substitution d'un résidu d'alcool à 1 molécule d'hydrogène, l'hydrogène du fragment formique pouvant seul être remplacé par des métaux. Si nous remplaçons ce même hydrogène par le résidu



$$C^2HO^4,$$

nous aurons le composé

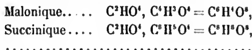


$$C^2HO^4,\ C^2HO^4 = C^4H^2O^8,$$

qui, renfermant 2 équivalents d'hydrogène typique, sera nécessairement bibasique.

En remplaçant le second fragment C^2HO^4 par ses divers ho-

mologues, nous aurons la série des acides



Malonique..... C^2HO^4, $C^4H^3O^4 = C^6H^4O^8$,
Succinique.... C^2HO^4, $C^6H^5O^4 = C^8H^6O^8$,
....

Ces acides, qui forment un groupe nombreux, dont les plus importants sont, dans la série grasse, les acides oxalique et succinique, présentent entre eux des relations exactement semblables à celles qu'on observe entre les acides du groupe formique.

Ces deux séries qui, présentant un parallélisme parfait, ont entre elles les liens les plus étroits, et l'expérience de M. Dessaignes, relativement à la conversion de l'acide butyrique en acide succinique, prouve, d'une manière assez évidente, avec quelle facilité on peut passer de l'une à l'autre. Le tableau suivant fait d'ailleurs parfaitement ressortir les analogies que nous venons de signaler entre ces deux séries :

Ac. formique......	$C^2H^2O^4$,		
» acétique.......	$C^4H^4O^4$,	Ac. oxalique.......	$C^4H^2O^8$,
» propionique....	$C^6H^6O^4$,	» malonique.....	$C^6H^4O^8$,
» butyrique......	$C^8H^8O^4$,	» succinique.....	$C^8H^6O^8$,
» valérique......	$C^{10}H^{10}O^4$,	» pyrotartrique...	$C^{10}H^8O^8$,
» caproïque.....	$C^{12}H^{12}O^4$,	» adipique.	$C^{12}H^{10}O^8$,
» œnanthylique..	$C^{14}H^{14}O^4$,	» pimélique......	$C^{14}H^{12}O^8$,
» caprylique.....	$C^{16}H^{16}O^4$,	» subérique.	$C^{16}H^{14}O^8$,
» pélargonique...	$C^{18}H^{18}O^4$,	?	
» caprique.......	$C^{20}H^{20}O^4$,	» sébacique.	$C^{20}H^{18}O^8$.

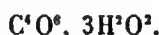
Nous allons étudier successivement ces différents composés, en nous appesantissant d'une manière plus particulière sur l'acide oxalique, le plus important de cette série.

Acide oxalique.

§ 634. Cet acide se rencontre dans la nature. Il prend naissance dans une foule de réactions chimiques. On le désignait autrefois sous le nom d'*acide saccharin*, pour rappeler sa formation au moyen de l'action de l'acide azotique sur le sucre.

Schéele démontra l'identité parfaite de ce dernier avec l'acide retiré du sel d'oseille.

On ne le connaît pas à l'état anhydre. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il a pour formule



$$C^4O^6, 3H^2O^2.$$

Desséché, il perd 2 équivalents d'eau et présente alors la composition



$$C^4O^6, H^2O^2.$$

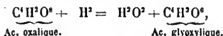
L'acide oxalique affecte la forme de prismes quadrilatères incolores et transparents, terminés par des sommets dièdres. Il cristallise mieux dans l'alcool étendu que dans l'eau.

Sa saveur est très-aigre ; il rougit fortement le tournesol.

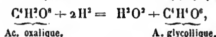
Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation vers 100 degrés, perd graduellement de 110 à 160 degrés ses 2 équivalents d'eau de cristallisation, puis se décompose et se volatilise en partie. Il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, il distille de l'acide formique et il se sublime en même temps de l'acide monohydraté. Si l'acide est bien pur, il ne reste qu'une proportion insignifiante d'un résidu charbonneux.

100 parties d'eau dissolvent 6,5 parties d'acide oxalique à la température de 10 degrés, 10,5 parties à 14 degrés et une quantité beaucoup plus considérable à 100 degrés. Ces dissolutions sont vénéneuses. L'acide oxalique est employé comme mordant, il sert à blanchir la paille et nettoyer les objets de cuivre, il enlève les taches d'encre.

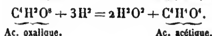
L'hydrogène naissant transforme l'acide oxalique en acides glycolique, glyoxylique et acétique, ainsi qu'on peut s'en rendre compte à l'inspection des équations suivantes :



$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Ac. oxalique.}} + H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^2O^6}_{\text{Ac. glyoxylique.}},$$



$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Ac. oxalique.}} + 2H^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{A. glycollique.}},$$

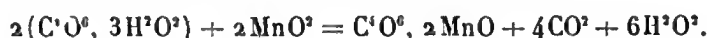


$$\underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Ac. oxalique.}} + 3H^2 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}}.$$

L'oxygène ne l'altère pas. Il en est de même du chlore. L'acide chlorhydrique le dissout sans l'attaquer. L'acide azotique concentré le décompose à l'aide de la chaleur et le transforme en acide carbonique. Chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone qui se dégagent à volumes égaux. On met à profit cette décomposition, pour se procurer d'une manière commode l'oxyde de carbone.

Les peroxydes de plomb, de manganèse, de cobalt, etc., détruisent une partie de l'acide oxalique avec lequel on les fait bouillir, et, ramenés à l'état de protoxyde, ils se combinent avec la portion non altérée. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

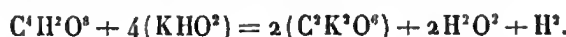


$$2(C^4O^6,\ 3H^2O^2) + 2MnO^2 = C^4O^6,\ 2MnO + 4CO^2 + 6H^2O^2.$$

Cette réaction est utilisée pour faire l'essai d'un oxyde de manganèse.

Lorsqu'on triture l'acide oxalique sec avec cinq fois son poids de peroxyde de plomb, l'action est tellement vive que la masse s'échauffe jusqu'au rouge.

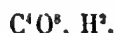
La potasse le dédouble sous l'influence de la chaleur en carbonate, eau et hydrogène. En effet, on a



$$C^4H^2O^8 + 4(KHO^2) = 2(C^2K^2O^6) + 2H^2O^2 + H^2.$$

L'acide oxalique dissous décompose le chlorure d'or; de l'acide carbonique se dégage et l'on obtient un dépôt d'or métallique.

Cet acide, présentant une énergie très-supérieure à celle de l'acide carbonique, bien qu'il contienne moins d'oxygène que ce dernier, M. Dulong avait proposé de le considérer comme un hydracide représenté par la formule suivante :



$$C^4O^8,\ H^2,$$

dans le but de faire disparaître cette difficulté.

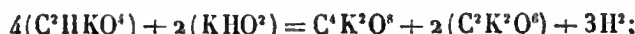
§ 635. L'acide oxalique prend naissance dans un grand nombre de réactions. On peut l'obtenir :

1° Par l'action de la potasse sur le sesquichlorure de carbone



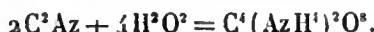
$$C^4Cl^6 + 8(KHO^2) = 6KCl + C^4K^2O^8 + 4H^2O^2;$$

2° Par l'action d'un excès de potasse sur les formiates



$$4(C^2HKO^4) + 2(KHO^2) = C^4K^2O^8 + 2(C^2K^2O^6) + 3H^2;$$

3° Par l'action réciproque du cyanogène et de l'eau



$$2C^2Az + 4H^2O^2 = C^4(AzH^4)^2O^8.$$

Cet acide se rencontre en assez grande quantité dans la nature à l'état de combinaisons salines. On a constaté l'existence de l'oxalate acide de potasse, dans un assez grand nombre de plantes et principalement dans celles du genre *Oxalis*, de là le nom de *sel d'oseille*, sous lequel on le désigne dans le commerce.

La soude existe à l'état d'oxalate dans les plantes qui végètent dans des terrains salés. Enfin les lichens qui croissent sur les pierres calcaires contiennent d'énormes quantités d'oxalate de chaux.

Certains calculs de l'homme sont presque entièrement formés de cet oxalate; comme ceux-ci sont recouverts d'aspérités, ils déchirent souvent la vessie et se recouvrent de sang qui les colore en rouge brun, ce qui leur donne l'aspect des mûres; c'est en raison de cette apparence qu'on leur donne le nom de *calculs mûraux*.

Enfin on a signalé l'existence de l'acide oxalique libre dans le périsperme des pois chiches et dans quelques champignons.

§ 636. On l'extrait facilement du sel d'oseille. A cet effet, on dissout ce sel dans l'eau, puis on verse dans la dissolution de l'acétate de plomb; il se produit ainsi de l'oxalate de plomb insoluble qu'on lave et qu'on décompose ensuite, soit par l'acide sulfurique étendu, soit par l'hydrogène sulfuré.

On peut le préparer artificiellement en faisant réagir sur 1 partie de sucre ou d'amidon 7 à 8 parties d'acide nitrique du commerce. On fait subir à l'acide ainsi préparé plusieurs cristallisations; on l'obtient en dernier lieu sous forme de cristaux assez volumineux et très-purs.

Il est important de prolonger suffisamment l'action de l'acide

nitrique, sans quoi l'on n'obtiendrait qu'un acide visqueux, désigné sous le nom d'*acide saccharique*.

On peut également l'obtenir, d'après Vauquelin et Gay-Lussac, par l'action de la potasse ou de la soude caustique sur la cellulose, l'amidon, la dextrine et d'autres substances analogues.

MM. Roberts, Dale et C[ie] ont mis à profit cette observation pour fabriquer, dans leur usine de Manchester, ce composé sur une grande échelle. A cet effet ils font agir un mélange de potasse et de soude sur la sciure de bois ou le son à une température de 230 à 240 degrés.

La potasse employée seule donne un rendement plus considérable que la soude.

On peut opérer soit avec les matières employées toutes deux sous forme solide et chauffer progressivement jusqu'à ce qu'on ait atteint la température de 240 degrés, avec la précaution d'agiter constamment la masse; ou bien on peut imbiber la sciure ou le son avec une lessive marquant 42 degrés Baumé, de manière que celle-ci soit complétement absorbée, puis chauffer sur un plateau en fer une couche de cette matière d'une épaisseur de 1 centimètre environ.

Dans les deux cas, en employant la sciure et l'alcali dans les rapports de 1 à 2, on obtient un bon rendement.

En dirigeant un courant d'air chaud sur le mélange, on n'augmente pas la proportion d'acide oxalique formé, mais on rend sa production plus rapide.

La nature du bois employé paraît, au contraire, pour une même proportion en poids et pour une même proportion de matière alcaline, exercer une influence assez considérable sur le rendement en acide. Des expériences comparatives ont démontré que les bois légers, tels que le sapin, le pin, le peuplier, donnent un rendement plus considérable que les bois durs, tels que le chêne.

Au moyen d'un lessivage bien conduit, on peut extraire de la masse chauffée de l'oxalate de soude, qu'il est facile de convertir ultérieurement en oxalate de chaux par l'addition d'un lait de chaux bien liquide.

L'action d'un léger excès d'acide sulfurique, convenablement

dilué, sur le sel calcaire, met en liberté l'acide oxalique qu'on purifie par une ou deux cristallisations.

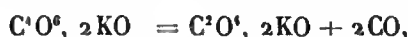
Lorsqu'on fait usage de son, l'acide oxalique est plus pur dès la première cristallisation ; mais, comme le rendement n'est pas beaucoup plus considérable et que cette matière est plus coûteuse que la sciure de bois, il est préférable d'employer cette dernière.

L'acide oxalique étant bibasique donne nécessairement naissance à deux séries de sels, savoir :

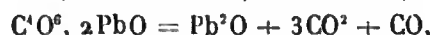
Les oxalates neutres.............	$C^4O^6, 2MO = C^4M^2O^8$,
Les oxalates acides ou bioxalates..	$C^4O^6, MO, HO = C^4HMO^8$.

On connaît, en outre, des quadroxalates qu'on doit considérer comme des combinaisons des bioxalates avec l'acide oxalique.

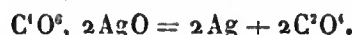
Les oxalates anhydres sont détruits par la distillation sans laisser de résidu charbonneux. Si le sel contient une base susceptible de retenir l'acide carbonique au rouge, il se dégagera de l'oxyde de carbone pur. Si le carbonate ne peut résister à cette température, il se dégagera des mélanges d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Enfin si l'oxalate contient un oxyde très-réductible, il ne se dégagera que de l'acide carbonique et l'on obtiendra le métal pour résidu. C'est ce qu'expriment les équations



$$C^4O^6, 2KO = C^2O^4, 2KO + 2CO,$$



$$C^4O^6, 2PbO = Pb^2O + 3CO^2 + CO,$$



$$C^4O^6, 2AgO = 2Ag + 2C^2O^4.$$

Si l'oxalate est hydraté, il se dégage en outre des composés de carbone et d'hydrogène.

Chauffés avec l'acide sulfurique concentré, les oxalates se décomposent, à la manière de l'acide oxalique libre, en dégageant un gaz formé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à volumes égaux, sans dépôt de charbon.

Fondus avec les alcalis, les oxalates se changent en carbonates avec dégagement d'hydrogène pur.

Les oxalates sont en général fort peu solubles. Les oxalates neutres solubles perdent de leur solubilité lorsqu'on leur ajoute

un excès d'acide ; le contraire a lieu pour les oxalates insolubles.

Ces composés peuvent s'obtenir soit par la réaction du métal sur l'acide dissous dans l'eau, soit en faisant réagir cet acide sur les bases libres ou carbonatées, ou bien enfin par la méthode des doubles décompositions. On connaît de nombreux oxalates doubles.

§ 637. L'oxalate d'ammoniaque donne à la distillation des produits remarquables dont on doit la découverte à M. Dumas, Pour opérer cette dernière, on introduit l'oxalate dans une cornue munie d'un récipient tubulé auquel on adapte un tube propre à recueillir les gaz. On chauffe peu à peu la cornue, l'oxalate devient opaque, puis laisse dégager une eau ammoniacale ; la décomposition se propage bientôt dans toute la masse, et l'on obtient un léger résidu de charbon.

Pendant la distillation il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'ammoniaque et du cyanogène.

On trouve dans l'allonge et dans le récipient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque accompagnée d'une matière d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, qu'il est facile de purifier en le lavant à plusieurs reprises avec ce liquide.

Cette matière, à laquelle M. Dumas a donné le nom d'*oxamide*, se représente par la formule



$$C^4H^4Az^2O^4,$$

qu'on peut écrire ainsi :



$$C^4O^4, Az^2H^4.$$

Sa formation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque s'explique facilement. En effet on a



$$C^4(AzH^4)^2O^8 = 2H^2O^2 + C^4O^4, Az^2H^4.$$

L'oxamide se détruisant sous l'influence de la chaleur, on ne recueille pas, à beaucoup près, au moyen de cette méthode, la proportion de cette substance indiquée par la théorie. C'est la première amide connue.

On peut obtenir de l'oxamide dans un assez grand nombre de réactions où le cyanogène intervient, l'oxamide pouvant être, en

effet, considérée comme un hydrate de cyanogène



$$C^4H^4Az^2O^4 = C^4Az^2, 2H^2O^2.$$

Mais de tous les procédés qu'on peut mettre en œuvre pour la préparation de cette substance, le meilleur est, sans contredit, celui qui consiste à faire agir sur l'éther oxalique une dissolution aqueuse d'ammoniaque, ainsi que nous l'avons vu § 307.

§ 638. L'oxamide à l'état de pureté est d'un beau blanc. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur. Son action sur les réactifs colorés est nulle. Soumise à la distillation, une partie se sublime, l'autre se décompose.

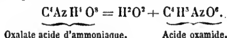
L'eau froide la dissout à peine; l'eau bouillante en dissout un peu et l'abandonne par le refroidissement sous forme de flocons cristallins.

Sous diverses influences, l'oxamide peut, en fixant les éléments de l'eau, reproduire de l'oxalate d'ammoniaque; c'est ainsi qu'agissent les acides puissants et les bases énergiques.

L'oxamide est le type de cette classe de composés qu'on désigne sous le nom d'*amides*.

En remplaçant dans l'oxamide tout ou partie de l'hydrogène de l'amidogène par des radicaux d'alcools ou des radicaux aromatiques, on obtient une série de composés dont les fonctions chimiques sont analogues à celles de cette substance.

§ 639. Lorsqu'on remplace dans l'opération précédente l'oxalate neutre d'ammoniaque par l'oxalate acide, on obtient un acide amidé, découvert par M. Balard, et désigné par lui sous le nom d'*acide oxamique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

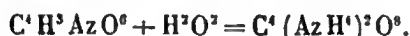


$$\underbrace{C^4AzH^4O^8}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamide.}}.$$

L'acide oxamique se présente sous la forme d'une poudre grenue, incolore, un peu soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool, entièrement insoluble dans l'éther. Il fond à 173 degrés et se décompose à une température supérieure en eau, oxamide et acide formique.

Par une ébullition prolongée au sein de l'eau, l'acide oxa-

mique s'assimile 1 molécule de cette substance et se change en oxalate d'ammoniaque. En effet on a

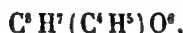


$$C^4H^3AzO^6 + H^2O^2 = C^4(AzH^4)^2O^8.$$

L'acide oxamique donne naissance à des sels parfaitement définis. Il donne également naissance à des éthers qu'on obtient très-facilement en faisant agir sur les différents éthers oxaliques de l'ammoniaque en proportion insuffisante pour en amener la décomposition complète. Nous avons fait connaître, § 307, le mode de formation de l'*oxaméthane* ou éther oxamique en traitant de l'éther oxalique.

§ 610. Lorsqu'on traite les divers éthers oxaliques successivement par le zinc éthyle et ses homologues, puis par l'eau, ces composés, échangeant O^2 contre 2 équivalents d'un radical alcoolique, engendrent de nouveaux acides appartenant à la série lactique. On peut réaliser leur formation d'une manière plus simple en remplaçant le zinc éthylé ou le zinc méthyle par les iodures de ces radicaux auxquels on ajoute du zinc amalgamé, de telle sorte que le composé organo-métallique réagisse au moment même de sa production sur l'éther oxalique, en présence duquel il se trouve.

Avec l'éther oxalique et le zinc méthyle, on obtient finalement, après le traitement par l'eau, l'éther



$$C^8H^7(C^4H^5)O^6,$$

lequel, par la saponification, donne un sel dont l'acide, représenté par la formule



$$C^8H^8O^6,$$

est l'isomère de l'acide oxybutyrique.

MM. Franckland et Duppa, considérant que ces acides ne diffèrent de ceux du groupe acrylique que par 1 molécule d'eau en plus, ont eu l'idée de faire agir sur leurs éthers des corps avides d'eau, tels que le terchlorure de phosphore ou l'acide phosphorique. Ils ont ainsi réalisé leurs prévisions et donné naissance à toute une série d'isomères des acides de la série acrylique.

La réaction s'explique de la manière suivante :



$$C^8H^7(C^4H^5)O^6 = H^2O^2 + C^8H^5(C^4H^5)O^4,$$

d'où l'on retire l'acide



$$\underbrace{C^8H^6O^4}_{\text{Ac. méthacrylique.}}$$

La composition de l'acide oxalique est représentée par la formule

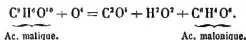


$$C^4H^2O^8 = C^2O^6, 2HO.$$

§ 641. Dans le traitement des acides gras à molécule complexe, tels que les acides margarique, stéarique, oléique, par l'acide azotique de concentration moyenne, il se forme simultanément des acides appartenant au groupe formique et au groupe oxalique, tels que les acides succinique, pimélique, subérique, etc. Nous allons passer en revue d'une manière sommaire ces différents composés, dont il est regrettable qu'on n'ait pas fait une étude suffisamment approfondie.

ACIDE MALONIQUE. (Éq. = 104.)

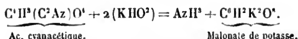
§ 642. Cet acide, dont on doit la découverte à M. Dessaignes, vient se placer comme intermédiaire entre les acides oxalique et succinique. Il s'obtient en oxydant directement l'acide malique par le bichromate de potasse. La réaction, qui est des plus simples, s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} + O^4 = C^2O^4 + H^2O^2 + \underbrace{C^6H^4O^8}_{\text{Ac. malonique.}}.$$

On peut également se procurer cet acide en faisant bouillir l'acide cyanacétique avec une dissolution de potasse employée en excès, sursaturant le résidu par l'acide acétique et reprenant par l'éther. L'évaporation de la solution éthérée laisse déposer l'acide malonique, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. L'équation suivante rend compte de la formation de l'acide ma-

lonique :



$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2(KHO^2) = AzH^3 + C^6H^2K^2O^8.$$

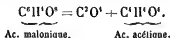
Ac. cyanacétique. Malonate de potasse.

Il prend également naissance dans le dédoublement qu'éprouve l'*acide barbiturique* (malonylurée) au contact de la potasse.

§ 643. L'acide malonique cristallise en rhomboèdres suivant M. Dessaignes.

Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un acide assez énergique.

Il fond vers 140 degrés et commence à se décomposer à 150. Chauffé brusquement, il se dédouble en acides carbonique et acétique



$$C^6H^4O^8 = C^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Ac. malonique. Ac. acétique.

Il réduit à l'ébullition les sels de mercure et d'or.

Il forme des sels bien définis dont quelques-uns cristallisent très-nettement.

L'*éther malonique* est un liquide incolore, plus dense que l'eau, dont l'odeur est aromatique et la saveur amère. Il bout à 195 degrés.

La composition de l'acide malonique est représentée par la formule



$$C^6H^4O^8.$$

Acide succinique. (Éq. = 118.)

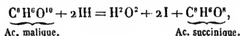
§ 644. Cet acide, connu depuis fort longtemps, fut obtenu pour la première fois dans la distillation sèche du succin, ce qui lui fit donner son nom. On le rencontre à l'état salin dans les feuilles et les tiges de l'absinthe, ainsi que dans la laitue vireuse.

Par l'action prolongée de l'acide azotique sur les corps gras, on donne naissance à des quantités plus ou moins considérables de cet acide. L'acide butyrique, par une longue ébullition avec cet agent, se transforme pareillement, suivant M. Dessaignes, en acide succinique, ainsi que nous l'avons vu § 633.

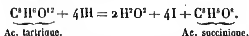
L'asparagine et le malate de chaux se transforment également au moyen de la fermentation, qui agit d'une manière tout inverse, en acide succinique.

Le procédé le plus avantageux pour la préparation de cet acide consiste à faire fermenter du malate de chaux avec du fromage pourri. Les proportions les plus convenables, suivant M. Liebig, sont 1 ½ kilogramme de malate de chaux brut, 5 litres d'eau chauffée à 40 degrés et 120 grammes de fromage pourri préalablement réduit à l'état d'émulsion avec une petite quantité d'eau. Le mélange, abandonné à lui-même à une température de 30 à 40 degrés, dégage du gaz carbonique pendant quatre à cinq jours. Dans une semblable expérience, 1 ½ kilogramme de malate de chaux a fourni de 450 à 480 grammes d'acide succinique parfaitement blanc, c'est-à-dire environ le tiers du poids de malate employé.

Les acides malique et tartrique peuvent également se changer en acide succinique sous l'influence de l'acide iodhydrique, ainsi que l'a démontré M. Schmitt. C'est ce qu'expriment les équations



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} + 2IH = H^2O^2 + 2I + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique.}},$$



$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Ac. tartrique.}} + 4IH = 2H^2O^2 + 4I + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique.}}.$$

Cette transformation s'exécute dans des tubes scellés à la lampe à la température de 120 degrés, maintenue pendant environ dix heures. Lorsque l'expérience est terminée, on fait bouillir le contenu des tubes, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évapore, jusqu'à complète expulsion de l'iode et de l'acide iodhydrique. La solution, évaporée au bain-marie, laisse déposer des cristaux d'acide succinique.

Enfin M. Maxwell Simpson a opéré la synthèse de cet acide au moyen du gaz oléfiant, en le transformant d'abord en dibromure, puis ce dernier en dicyanure. L'action d'une dissolution bouillante de potasse sur ce produit le change en succinate avec dégagement d'ammoniaque

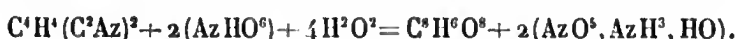


$$C^4H^4, (C^2Az)^2 + 2KHO^2 + 2H^2O^2 = C^8H^4K^2O^8 + 2AzH^3.$$

M. Jungfleisch a modifié d'une manière avantageuse le procédé de M. Simpson en faisant bouillir le dicyanure avec de l'acide azotique étendu ; l'acide neutralisé par la potasse est transformé en sel de plomb, qu'on décompose par l'acide sulfhydrique.

Ce dernier mode d'opération donne une réaction plus nette que l'emploi de la potasse, de plus l'acide azotique oxyde les matières étrangères sans attaquer l'acide succinique, ce qui permet d'obtenir une liqueur incolore.

La transformation du dicyanure d'éthylène en acide succinique, dans ce dernier cas, s'explique facilement au moyen de l'équation



$$C^4H^4(C^2Az)^2 + 2(AzHO^6) + 4H^2O^2 = C^8H^6O^8 + 2(AzO^5, AzH^3, HO).$$

§ 645. L'acide succinique cristallise en prismes rhomboïdaux ; il se présente ordinairement sous la forme de tables rhombes ou de tables hexagones. Les cristaux, dépourvus d'odeur, sont inaltérables à l'air et possèdent une saveur fortement acide.

Il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

L'alcool le dissout moins bien ; l'éther n'en dissout que des traces. Il fond à 180 degrés, et bout à 235 en se dédoublant en eau et en acide succinique anhydre.

L'acide azotique bouillant n'altère pas l'acide succinique ; il n'est pas attaqué non plus par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Le chlore gazeux ou dissous ne l'attaque pas ; il en est de même d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Le perchlorure de phosphore employé en petite quantité le transforme en acide succinique anhydre, acide chlorhydrique et oxychlorure de phosphore. D'après Tromsdorff, lorsqu'on le distille avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il donne de l'acide acétique.

Au contact d'un excès de perchlorure de phosphore, l'acide succinique anhydre se transforme en chlorure de succinyle. C'est ce qu'exprime l'équation



$$C^8H^4O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + ClH + C^8H^3ClO^4.$$

La composition de l'acide succinique est représentée par la formule



$$C^8H^6O^8.$$

Cet acide forme avec les bases deux classes de sels, qui sont représentées par les formules

Succinates neutres..... $C^8H^4O^6, 2MO = C^8H^4M^2O^8$,
Succinates acides...... $C^8H^4O^6, (MO, HO) = C^8H^5MO^8$.

La plupart de ces sels résistent à la température de 200 degrés.

Les succinates alcalins sont solubles et forment dans les sels de peroxyde de fer un précipité brun, dont on met la formation à profit dans l'analyse chimique.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide succinique et de chaux, on recueille une grande quantité d'un gaz dont une partie seulement est absorbée par le brome. La portion non absorbée renferme du carbone et de l'hydrogène : c'est très-probablement de l'hydrure d'éthyle



$$C^4H^6.$$

§ 646. On connaît une modification isomérique de l'acide succinique qui prend naissance lorsqu'on fait agir la potasse sur l'*acide cyanopropionique*.

Cet acide, qui se forme dans des conditions semblables à celles qui permettent de réaliser la formation de l'acide malonique, en constitue le véritable homologue et se dédouble comme lui en acides carbonique et propionique. C'est ce qu'exprime l'équation



$$C^8H^6O^8 = C^2O^4 + C^6H^6O^4.$$

Acide adipique. (Éq. = 146.)

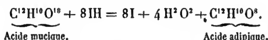
§ 647. Cet acide est l'un des produits de l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de matières grasses. Pour le préparer, on fait bouillir, dans une grande cornue munie d'un récipient, du suif avec de l'acide azotique du commerce, qu'on a soin de renouveler à mesure qu'il distille. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que la totalité de la matière grasse ait disparu. La liqueur acide concentrée se prend par le refroidissement en une masse cristalline; on jette cette dernière sur un entonnoir,

dans la douille duquel on a disposé de l'amiante; on la lave d'abord avec de l'acide azotique concentré, puis avec de l'acide azotique affaibli, et finalement avec de l'eau froide. Le produit est purifié par une dissolution dans l'eau bouillante, de laquelle il se sépare, sous forme de cristaux, par le refroidissement.

M. Crum Brown s'est procuré, de son côté, de l'acide adipique en chauffant en tubes scellés pendant environ vingt à vingt-quatre heures un mélange d'acide mucique, d'acide iodhydrique et de phosphore. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide carbonique. Le produit de la réaction est traité par le carbonate de plomb jusqu'à neutralisation.

La liqueur filtrée, décomposée par l'acide sulfhydrique, puis filtrée de nouveau, laisse déposer par l'évaporation une petite quantité de cristaux qui présentent les caractères de l'acide adipique.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide mucique.}} + 8IH = 8I + 4H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{Acide adipique.}}$$

L'acide adipique cristallise sous la forme de tubercules rayonnés, souvent hémisphériques; il se dissout très-facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants. Il fond vers 130 degrés; à une température plus élevée, il distille sans altération et se sublime sous la forme de barbes de plume.

La composition de l'acide adipique est exprimée par la formule

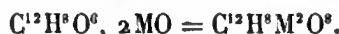


$$C^{12}H^{10}O^8.$$

L'acide adipique étant bibasique forme, à la manière de l'acide succinique, deux séries de sels, qui sont représentées par les formules



$$C^{12}H^8O^6, MO, HO = C^{12}H^9MO^8.$$



$$C^{12}H^8O^6, 2MO = C^{12}H^8M^2O^8.$$

Acide pimélique. (Éq. = 160.)

§ 648. Cet acide se prépare, comme les précédents, au moyen de l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

Suivant M. Laurent, on l'obtient en faisant bouillir pendant douze heures environ un mélange à parties égales d'acide oléique et d'acide azotique du commerce, et ayant soin de cohober de temps en temps le liquide distillé. Au bout de ce temps, on décante la partie aqueuse ; on traite la partie non dissoute par une quantité d'acide azotique égale à la première, et l'on maintient le mélange en ébullition pendant le même temps. On répète ce traitement un certain nombre de fois, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le cinquième de l'acide oléique employé non dissous. On réunit alors toutes les portions acides, et on les évapore jusqu'au quart de leur volume. En abandonnant ce résidu au repos pendant douze heures, il se sépare de l'acide subérique. Cet acide est lavé avec un peu d'eau froide, puis exprimé ; on réunit toutes les eaux acides, et on les évapore de nouveau : de petites quantités d'acide subérique se séparent encore, et l'on obtient finalement une eau mère qui, par l'évaporation, abandonne l'acide pimélique sous la forme de petits grains durs. S'il contenait encore de l'acide subérique, on l'en débarrasserait au moyen de l'alcool, qui dissout beaucoup plus facilement ce dernier.

Cet acide prend également naissance lorsqu'on chauffe l'acide camphorique avec de la potasse fondue.

L'acide pimélique se présente sous la forme de petits grains blancs, qui sont formés par l'agglomération de cristaux dont il est impossible de discerner la forme. Il est inodore et possède une faible saveur acide. Il fond au-dessus de 100 degrés et distille à une température plus élevée, en laissant un faible résidu charbonneux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en toute proportion dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, surtout à chaud.

L'acide pimélique se scinde par la simple distillation en eau et acide pimélique anhydre. On peut isoler ce dernier par la rectification sous la forme d'un liquide épais, incristallisable, bouil-

lant entre 245 et 250 degrés. Les dissolutions alcalines étendues le ramènent de nouveau à l'état d'acide pimélique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque énergiquement et le transforme en un chlorure qui bout vers 210 degrés en se décomposant partiellement.

Distillé sur de la chaux, il se dédouble, suivant M. Riche, en acide carbonique et hydrure d'hexyle.

La composition de l'acide pimélique est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{12}O^{8}.$$

Acide subérique. (Éq. = 174.)

§ 649. Cet acide, obtenu pour la première fois par l'action de l'acide azotique sur le liége, se prépare beaucoup plus facilement et d'une manière plus abondante, en substituant à ce corps certaines matières grasses, et notamment le mélange d'acides margarique et stéarique qui sert à fabriquer la bougie du commerce. Il est plus avantageux encore de substituer à ce produit l'huile de ricin.

A cet effet, on introduit 1 partie de la matière grasse avec 3 ou 4 parties d'acide azotique dans une cornue spacieuse, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition. Une action très-vive se manifeste : aussi doit-on conduire l'opération avec de grandes précautions. Dès que le dégagement de gaz a cessé, on peut ajouter une nouvelle dose d'acide azotique et continuer l'ébullition. On n'arrête les additions d'acide nitrique et l'action de la chaleur que lorsque toute la matière grasse est dissoute. On distille alors la matière acide, de manière à la réduire environ à la moitié de son volume, puis on l'abandonne à elle-même dans un endroit frais. L'acide subérique se dépose alors graduellement, tandis que la liqueur retient l'acide nitrique, ainsi que les acides plus solubles qui se sont formés pendant l'oxydation. On fait égoutter la masse dans un entonnoir dont la douille est imparfaitement bouchée par de l'amiante; après l'avoir lavée avec de petites quantités d'eau froide, on la dissout dans l'eau bouillante. L'acide subérique se

dépose par le refroidissement; on le purifie par de nouvelles cristallisations.

§ 650. L'acide subérique offre l'aspect d'une poudre blanche, inodore, ressemblant entièrement à de la chaux éteinte; il possède une faible saveur acide et rougit le tournesol. Il fond à 125 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Chauffé plus fortement, il bout et donne une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en longues aiguilles cristallines.

Il exige 100 parties d'eau froide pour se dissoudre et 2 parties à peine à la température de l'ébullition. 1 partie d'acide subérique se dissout dans 4,56 d'alcool anhydre à 10 degrés, et seulement dans 0,87 d'alcool bouillant; cette dissolution le laisse déposer par le refroidissement sous forme d'une poudre blanche.

Il se dissout dans 10 parties d'éther à 4 degrés et dans 6 parties d'éther bouillant.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide subérique dégage de l'hydrogène sans noircir; le résidu, traité par l'acide sulfurique, laisse exhaler une vapeur dont l'odeur rappelle celle de l'acide acétique. Il se forme probablement ici quelque acide volatil de composition plus simple.

La dissolution d'acide subérique précipite l'acétate neutre de plomb; elle précipite également les sels d'argent, de mercure, de zinc, d'étain. Ces précipités sont tous blancs; elle précipite en vert bleuâtre les sels de protoxyde de cuivre, et en rouge brun les sels de sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec un excès de chaux, il passe une huile brune douée d'une odeur aromatique et de composition assez complexe. Si l'on rectifie ce produit brut, en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 175 degrés, on obtient un liquide aromatique, bouillant à 176 degrés, auquel on donne le nom de *subérone*. D'après M. Riche, on obtient en outre un carbure d'hydrogène dont la composition est représentée par la formule



$$C^{12}H^{14},$$

et qui ne serait autre que l'hydrure d'heptyle.

La composition de l'acide subérique est exprimée par la formule



$$C^{16}H^{14}O^{8}.$$

Comme tous ses homologues, il est bibasique et forme deux séries de sels.

Acide sébacique ou sébique. (Éq. = 202.)

§ 651. Lorsqu'on soumet à la distillation des corps gras, riches en oléine, on trouve au nombre des produits condensés un acide solide et cristallisable, qu'on obtient en plus forte proportion et plus commodément en remplaçant l'oléine par l'acide oléique.

Lorsqu'on distille, en effet, de l'acide oléique brut, il se condense dans le récipient de l'eau fortement acide, des acides gras, des hydrocarbures liquides et de l'acide sébacique. Pour séparer ce dernier du mélange, on l'épuise par l'eau distillée bouillante ; on verse dans la liqueur de l'acétate de plomb, et l'on décompose finalement par l'acide sulfurique le sébacate de plomb précipité. L'acide sébacique se dépose alors par le refroidissement sous la forme de lamelles cristallines d'un aspect nacré.

Il est préférable, pour l'obtenir, de faire agir une dissolution très-concentrée de potasse caustique sur l'huile de ricin, ou mieux sur l'*acide ricinolique*. Celui-ci se dédouble, en effet, dans ces circonstances, en acide sébacique et alcool caprylique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2(KHO^{2}) = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{8}, 2KO}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + 2H.$$

§ 652. A l'état de pureté, l'acide sébacique se présente sous la forme d'aiguilles blanches nacrées, très-légères, ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Fusible à 126 degrés, il se prend par le refroidissement en une masse cristalline et se sublime à une température plus élevée, en dégageant une vapeur très-irritante.

Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau

bouillante. La dissolution rougit le tournesol. L'alcool, l'éther et les huiles grasses le dissolvent en fortes proportions.

L'acide azotique n'agit que lentement sur l'acide sébacique ; toutefois, après une ébullition de plusieurs jours, il le transforme en un acide blanc cristallin qui, suivant les uns, serait de l'acide pyrotartrique, et, suivant les autres, de l'acide succinique.

Lorsqu'on distille l'acide sébacique en présence d'un excès de chaux, il se forme, suivant M. Riche, un carbure d'hydrogène représenté par la formule


$$C^{16}H^{18},$$

qui n'est autre que l'hydrure capryle. La cornue retient du carbonate de chaux.

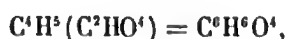
La composition de l'acide sébacique est exprimée par la formule

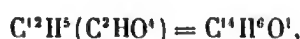

$$C^{20}H^{18}O^{8}.$$

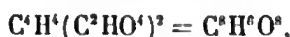
§ 653. Les acides bibasiques qui font l'objet de ce Chapitre, qu'ils se rattachent à la série grasse ou à la série aromatique, peuvent tous se dériver des hydrocarbures de la première ou de la cinquième famille par un mécanisme semblable à celui qui permet d'obtenir les acides monobasiques correspondants. Il suffit, en effet, de remplacer dans les hydrocarbures 2 équivalents d'hydrogène au lieu de 1, par le résidu C^2HO^4. C'est ainsi qu'on a

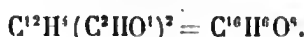

$$C^4H^6.$$


$$C^{12}H^6.$$

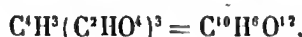

$$C^4H^5(C^2HO^4) = C^6H^6O^4,$$
Acide propionique.

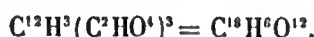

$$C^{12}H^5(C^2HO^4) = C^{14}H^6O^4,$$
Acide benzoïque.


$$C^4H^4(C^2HO^4)^2 = C^8H^6O^8,$$
Acide succinique.

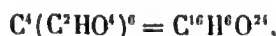

$$C^{12}H^4(C^2HO^4)^2 = C^{16}H^6O^8.$$
Acide phtalique.

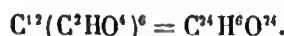
En poursuivant la substitution, on aurait


$$C^4H^3(C^2HO^4)^3 = C^{10}H^6O^{12},$$


$$C^{12}H^3(C^2HO^4)^3 = C^{18}H^6O^{12},$$
Acide trimésique.

. . . . , ... ,


$$C^4(C^2HO^4)^6 = C^{16}H^6O^{24},$$


$$C^{12}(C^2HO^4)^6 = C^{24}H^6O^{24}.$$
Acide mellitique.

Acides diatomiques et bibasiques se rattachant à la série aromatique.

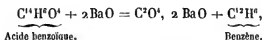
§ 654. M. Hofmann a signalé l'existence d'une série d'acides bibasiques qui présentent à l'égard des acides aromatiques les mêmes relations que celles que nous venons de signaler entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. On ne connaît jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'acides de cette série; mais la liste des acides aromatiques est elle-même très-incomplète.

Nous allons mettre en évidence ces analogies au moyen du tableau suivant :

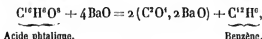
Ac. benzoïque.....	$C^{14}H^6O^4$,	Ac. ?	$C^{14}H^4O^8$,
» toluique.......	$C^{16}H^8O^4$,	» phtalique......	$C^{16}H^6O^8$,
» ?	$C^{18}H^{10}O^4$,	» insolinique.....	$C^{18}H^8O^8$,
» cuminique.....	$C^{20}H^{12}O^4$,	» ?	$C^{20}H^{10}O^8$.

Ces composés se dédoublent, sous l'influence de la chaleur et des bases alcalines, en acide carbonique qui s'unit à la base et en carbures d'hydrogène, identiques à ceux que fournit l'acide aromatique du terme immédiatement inférieur dans la série parallèle.

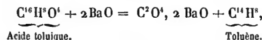
Les équations suivantes me feront mieux comprendre :



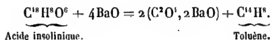
$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2BaO = C^2O^4,\ 2BaO + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène.}},$$



$$\underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Acide phtalique.}} + 4BaO = 2(C^2O^4, 2BaO) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène.}},$$



$$\underbrace{C^{16}H^8O^4}_{\text{Acide toluique.}} + 2BaO = C^2O^4,\ 2BaO + \underbrace{C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}},$$



$$\underbrace{C^{18}H^8O^6}_{\text{Acide insolinique.}} + 4BaO = 2(C^2O^4, 2BaO) + \underbrace{C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}}.$$

Ces divers acides ne présentant d'intérêt réel qu'au point de vue spéculatif, nous nous bornerons à la description sommaire de l'un d'entre eux, l'*acide phtalique*.

Acide phtalique. (Éq. = 166.)

§ 655. Ce composé, dont on doit la découverte à Laurent, s'obtient par l'action de l'acide azotique sur la naphtaline normale, le bichlorure de naphtaline et deux matières colorantes de la garance, l'alizarine et la purpurine.

A l'état de pureté, l'acide phtalique se présente sous la forme de lamelles réunies en groupes arrondis. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 180 degrés.

Une distillation ménagée le dédouble en eau et en acide phtalique anhydre.

Le chlore et le brome donnent naissance à des dérivés par substitution.

L'acide azotique donne également avec l'acide phtalique un dérivé par substitution représenté par la formule



$$C^{16}H^5(AzO^4)O^8.$$

Ce dernier, réduit par l'amalgame de sodium, donne naissance à l'acide azophtalique



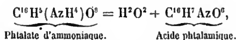
$$C^{32}H^{10}Az^2O^{16}.$$

La composition de l'acide phtalique normal est représentée par la formule

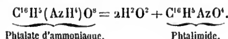


$$C^{16}H^6O^8.$$

Les sels ammoniacaux de l'acide phtalique engendrent, sous l'influence de la chaleur, deux amides particulières, l'*acide phtalamique* et la *phtalimide*. C'est ce qu'expriment les deux équations



$$\underbrace{C^{16}H^5(AzH^4)O^8}_{\text{Phtalate d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^7AzO^6}_{\text{Acide phtalamique.}},$$



$$\underbrace{C^{16}H^5(AzH^4)O^8}_{\text{Phtalate d'ammoniaque.}} = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Phtalimide.}}.$$

L'acide phtalique, en réagissant sur l'aniline sous l'influence de la chaleur, donne naissance à des composés analogues, la *phénylphtalimide* et l'acide *phénylphtalamique*.

MM. Depouilly se sont procuré industriellement l'acide phtalique par l'action de l'acide nitrique sur le tétrachlorure de naphtaline à la température du bain-marie. Le résidu de ce traitement est une masse complexe d'où l'on extrait l'acide pthalique en l'épuisant par l'eau bouillante.

Chauffé avec une petite quantité de chaux, il se dédouble en acides carbonique et benzoïque, ainsi que nous l'avons fait voir. Distillé sur un excès de chaux, il donne naissance à de la benzine en laissant un résidu de carbonate.

§ 656. Lorsqu'on fait agir l'acide phtalique anhydre sur les phénols mono ou polyatomiques, il se produit, suivant M. Baeyer, des matières colorantes cristallisées ou amorphes qu'il désigne sous le nom de *phtaléines*.

Ces produits fixent l'hydrogène naissant et fournissent des produits incolores désignés sous le nom de *phtalines* qui, en s'oxydant au contact de l'air, reproduisent les substances qui les ont engendrés.

La phtaléine pyrogallique ou *galléine* colore les tissus mordancés à la manière du bois rouge.

La phtaléine résorcique se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de croûtes brunes.

L'hydroquinone et la pyrocatéchine donnent, la première, une phtaléine qui se dissout dans la potasse avec une couleur violette, tandis que la seconde engendre une phtaléine qui communique à la liqueur alcaline une coloration d'un beau bleu.

§ 657. L'acide phtalique s'unit à l'hydrogène naissant en engendrant un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide hydrophtalique*.

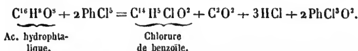
Ce dernier se sépare de sa dissolution aqueuse, saturée, sous la forme de tables appartenant au type du prisme clinorhombique.

Très-soluble dans l'alcool, il se dissout en faible proportion dans l'éther. Il n'éprouve aucune altération à l'air et supporte une température de 200 degrés sans se modifier.

Chauffé avec de la chaux sodée, il se dédouble en acide carbonique, benzine et hydrogène.

La potasse hydratée le convertit, à l'aide de la chaleur, en acide carbonique, acide benzoïque et hydrogène.

Enfin le perchlorure de phosphore le dédouble en oxyde de carbone et chlorure de benzoïle ; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique et du chloroxyde de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Ac. hydrophtalique.}} + 2PhCl^{5} = \underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{2}}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + C^{2}O^{2} + 3HCl + 2PhCl^{3}O^{2}.$$

La composition de l'acide hydrophtalique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{8}O^{8}.$$

On connaît deux isomères de l'acide phtalique, les acides téréphtalique et isophtalique, dont je vais vous faire connaître en quelques mots le mode de production et les propriétés.

Acide téréphtalique.

§ 658. Découvert par M. Caillot dans les produits qui prennent naissance lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'acide nitrique, cet acide fut obtenu postérieurement par MM. Warren de la Rue et Hugo Muller, en faisant agir l'acide chromique sur divers hydrocarbures et particulièrement sur le cymène de l'essence de cumin, ainsi que sur le cuminol. D'après M. Schwanart, les essences de citron, de térébenthine, de cajeput, de camomille romaine, de thym, etc., fournissent toutes de l'acide téréphtalique par ébullition avec l'acide nitrique.

Enfin, d'après MM. Beilstein, Vahlford et Rœsler, le meilleur mode de production de l'acide téréphtalique consisterait à faire agir sur 100 parties de xylène, de goudron de houille, 400 parties de bichromate de potasse et 500 parties d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau.

§ 659. Préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, l'acide téréphtalique est une poudre blanche cristalline qui prend un

éclat soyeux par la dessiccation. Insoluble dans l'eau, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, etc., l'acide téréphtalique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique ; une addition d'eau l'en sépare intact. Chauffé lentement, il se sublime sans fondre préalablement.

Traité par l'acide nitrique fumant, il fournit un dérivé mononitré



$$C^{16}H^{5}(AzO^{4})O^{8},$$

lequel se change par réduction en un acide amidé, l'*acide amido-téréphtalique*



$$C^{16}H^{5}(AzH^{2})O^{8}.$$

Le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorure de téréphtalyle*, cristallisable en belles aiguilles, qui, par son action sur les divers alcools, donne :

Un *éther méthylique*, fusible à 140 degrés ;

Un *éther éthylique*, fusible à 44 degrés ;

Un *éther amylique*, cristallisable en écailles qui fondent à la température de la main.

La composition de l'acide téréphtalique est représentée par la formule



$$C^{16}H^{6}O^{8}.$$

Acide isophtalique.

Cet acide, isomère des acides phtalique et téréphtalique, prend naissance lorsqu'on fait agir soit l'acide chromique, soit un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'isoxylène. L'action s'effectuant graduellement, il se forme peu à peu à la surface du mélange des cristaux qu'on purifie par des lavages et de nouvelles cristallisations.

L'acide isophtalique se dissout en quantités assez faibles dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en aiguilles longues et minces qui fondent à 300 degrés et se volatilisent sans décomposition.

L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien.

Sa composition, identique à celle des deux précédents, est représentée par la formule



$$C^{16}H^{6}O^{8}.$$

CHAPITRE XIV.

ACIDES FIXES SE DÉDOUBLANT SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR EN ACIDES PYROGÉNÉS.

Acides malique, maléique et paramaléique. — Acide tartrique hydraté ; acide tartrique anhydre. — Acides droit et gauche. — Acide paratartrique. — Acides pyrotartrique et pyruvique. — Acides citrique, aconitique, itaconique et citraconique. — Acides mucique et pyromucique. — Acides méconique, coménique et pyrocoménique. — Acides quinique, quinone. — Acide tannique ou tannin. — Acides protocatéchique, gallique, pyrogallique et métagallique. — Acides opianique et oxuvitique.

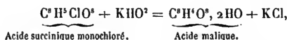
§ 660. On rencontre dans un grand nombre de végétaux des acides polybasiques, riches en oxygène, de composition plus complexe que celle des acides que nous avons étudiés dans les Chapitres précédents, par suite peu stables et susceptibles d'éprouver de la part de la chaleur et des réactifs des métamorphoses nombreuses. Ces composés jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence d'une température qui ne dépasse pas 250 degrés, en acide carbonique et eau qui se produisent séparément ou d'une manière simultanée, et en de nouveaux acides moins oxygénés, de composition plus simple, par conséquent moins altérables que le produit primitif, auxquels on donne le nom d'*acides pyrogénés,* pour rappeler leur origine. La plupart d'entre eux jouissent, en outre, de la propriété de se transformer à 200 degrés, sous l'influence de l'hydrate de potasse, en acides acétique et oxalique. C'est surtout à MM. Pelouze et Robiquet que nous sommes redevables de l'étude de ces produits intéressants.

Nous allons passer en revue dans ce Chapitre un certain nombre de ces composés, les uns se reliant au groupe formique, les autres se rattachant à la série benzoïque, en portant plus

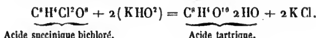
particulièrement notre attention sur ceux qui ont été le mieux étudiés, et qui, par leurs applications, présentent le plus d'importance.

On a supposé que ces produits pourraient bien provenir de la réaction mutuelle de quelques-uns des acides que nous avons précédemment étudiés à la manière des acides *sulfobenzoïque*, *sulfocinnamique*, etc., en se basant sur le dédoublement qu'ils éprouvent de la part des alcalis à 200 degrés, ainsi que nous venons de le dire précédemment. C'est en partant de ce point de vue que M. Dumas a été conduit à les envisager comme des *acides conjugués*.

Des travaux exécutés, il y a quinze ans environ, par MM. Perkin et Duppa, Schmitt, Kekulé, nous ont appris que ces acides, qu'on supposait ne pouvoir être engendrés que sous l'influence de la vie végétale, se rattachent par des réactions fort nettes et d'une exécution facile à des acides de composition fort simple qu'on peut faire dériver eux-mêmes des composés du groupe formique. C'est ainsi que par l'action de l'acide azotique sur l'acide butyrique on passe de ce produit à l'acide succinique, et que, par le contact de la potasse avec les acides succinique, monochloré et bichloré, on peut donner naissance aux acides malique et tartrique. En effet, on a



$$\underbrace{C^8H^5ClO^8}_{\text{Acide succinique monochloré}} + KHO^2 = \underbrace{C^8H^4O^8, 2HO}_{\text{Acide malique}} + KCl,$$



$$\underbrace{C^8H^4Cl^2O^8}_{\text{Acide succinique bichloré}} + 2(KHO^2) = \underbrace{C^8H^4O^{10}\,2HO}_{\text{Acide tartrique}} + 2KCl.$$

Je choisirai parmi ces composés, aujourd'hui très-nombreux, ceux qui présentent le plus d'intérêt pour vous en faire connaître les propriétés principales, ainsi que les dédoublements qu'ils éprouvent de la part des agents physiques et des réactifs les plus usuels.

Acides se rattachant au groupe formique.

ACIDE MALIQUE. (Éq. = 134.)

§ 661. L'acide malique se rencontre dans un grand nombre de végétaux, soit libre, soit à l'état de sels de potasse, de chaux ou de magnésie. On en a constaté l'existence dans les pommes vertes, les baies d'épine-vinette, du sorbier, du sureau, dans les groseilles, les cerises, les framboises et beaucoup d'autres fruits acides, mêlé d'une proportion variable d'acide citrique. On le trouve également dans les racines de guimauve, d'angélique, de réglisse, de garance, etc., dans les tiges et les feuilles d'aconit, de chanvre, de laitue, de tabac, de pavot, de sauge, de joubarbe, etc.

On obtient ce même produit artificiellement en décomposant l'asparagine par l'acide nitreux. Suivant Berzélius, il prendrait naissance dans la décomposition spontanée de l'éther nitreux; on le trouve, en outre, dans les produits qui forment le résidu de la préparation de cet éther.

Enfin des expériences toutes récentes ont démontré que ce produit pouvait dériver de l'acide succinique monochloré par l'action de la potasse, résultat qu'il est facile de comprendre au moyen de l'équation que nous avons établie plus haut.

§ 662. L'acide malique forme deux modifications distinctes : l'une, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique actif*, agit sur la lumière polarisée; l'autre, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique inactif*, est entièrement dépourvue de cette propriété.

La meilleure méthode à suivre pour la préparation de la première variété d'acide malique consiste à exprimer le suc des baies du sorbier, à le clarifier, puis à le traiter par l'acétate de plomb; il se forme un précipité caillebotté de malate de plomb qui jouit de la propriété de se transformer, en vingt-quatre heures, en une masse de cristaux aiguillés. Ce sel encore impur est traité par l'acide sulfurique étendu bouillant, jusqu'à ce qu'il ait perdu son aspect grenu. On obtient de la sorte une bouillie

contenant du sulfate de plomb, de l'acide sulfurique libre, de l'acide malique, une matière colorante et des acides étrangers; on y ajoute par petites portions du sulfure de baryum en léger excès. L'acide sulfurique et les acides étrangers donnent avec la baryte des composés insolubles dans l'eau, tandis que l'acide malique forme avec cette base un sel soluble. Le malate de baryte, étant traité par de l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de baryte et de l'acide malique qu'on sépare par le filtre et que l'on concentre par l'évaporation.

On peut utiliser, pour la préparation de l'acide malique, la grande tendance que possède le bimalate d'ammoniaque à la cristallisation. A cet effet, on décompose le malate de plomb impur par l'acide sulfurique dilué, on sépare la dissolution d'acide malique obtenue en deux parts égales, on sature l'une par l'ammoniaque, après quoi l'on y mêle l'autre, et l'on abandonne à l'évaporation; on obtient ainsi des cristaux très-volumineux, mais colorés, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Quand on s'est procuré du bimalate d'ammoniaque incolore, on le traite par l'acétate de plomb; on obtient de la sorte du malate de plomb pur qu'on met en suspension dans l'eau, à travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. On filtre pour séparer le sulfure de plomb, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

La solution d'acide malique évaporée en consistance sirupeuse et abandonnée dans une étuve laisse déposer l'acide malique sous la forme de groupes arrondis qui s'accolent de manière à présenter l'apparence de têtes de choux-fleurs. Ces sortes de mamelons sont composés de prismes à quatre ou six faces, doués de beaucoup d'éclat et réunis en faisceaux. Ces cristaux fondent au-dessous de 100 degrés et ne perdent rien de leur poids à 120 degrés. La saveur de l'acide malique est fort acide; l'eau le dissout en forte proportion, ainsi que l'alcool.

§ 663. La solution aqueuse d'acide malique dévie à gauche le plan de polarisation. L'addition d'eau et l'élévation de la température paraissent accroître le pouvoir rotatoire de la solution, l'acide borique l'augmente très-notablement, d'autres acides minéraux l'affaiblissent ou le font même changer de sens.

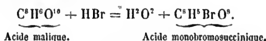
Chauffé à 176 degrés, l'acide malique perd les éléments de l'eau et se convertit en acides maléique et paramaléique, corps qui présentent tous deux la même composition, et en acide maléique anhydre. Si la distillation de l'acide malique s'opère brusquement et à une température supérieure, il se forme, en outre, de l'oxyde de carbone et des hydrogènes carbonés; il reste alors un résidu de charbon. Chauffé à l'air il répand l'odeur du sucre brûlé.

La solution d'acide malique ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chaux et de baryte, pas plus que dans les dissolutions d'azotates de plomb et d'argent; elle précipite, au contraire, l'acétate de plomb en une masse amorphe qui se convertit graduellement en cristaux soyeux et brillants.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide malique à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'oxyde de carbone, ainsi qu'un liquide de nature particulière. L'acide azotique le convertit, à la température de l'ébullition, en acide oxalique.

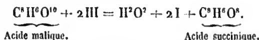
L'acide malique fournit, par une longue ébullition avec de l'acide chlorhydrique fumant, une certaine quantité d'acide fumarique.

L'acide bromhydrique produit un résultat semblable; la chauffe étant maintenue pendant plusieurs jours, on obtient de l'acide monobromosuccinique



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + HBr = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^5BrO^8}_{\text{Acide monobromosuccinique.}}$$

L'acide iodhydrique concentré le transforme à 130 degrés en acide succinique



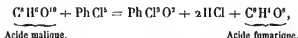
$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 2HI = H^2O^2 + 2I + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}}$$

L'hydrate de potasse le transforme, à la température de 150 à 200 degrés, en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse avec dégagement d'hydrogène. Cette transformation peut s'exprimer au moyen de l'équation

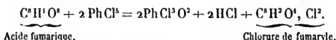


$$C^8H^6O^{10} + 3(KHO^2) = C^4K^2O^8 + C^4H^3KO^4 + 2H^2O^2 + 2H.$$

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, l'acide malique se transforme, suivant MM. Perkin et Duppa, d'abord en acide fumarique et finalement en chlorure de fumaryle ; c'est ce qu'expriment les équations



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide fumarique.}},$$

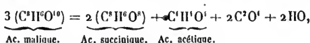


$$\underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide fumarique.}} + 2\,PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^2O^4,\ Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}}.$$

Ce dernier, traité par l'ammoniaque, se convertit en *fumaramide.*

L'acide fumarique, le chlorure de fumaryle et la fumaramide nous offrent des relations du même genre que celles qu'on observe entre l'acide succinique, le chlorure de succinyle et la succinamide ; les trois termes de la première série ne diffèrent de ceux de la seconde que par 2 molécules d'hydrogène.

Sous l'influence des ferments, l'acide malique se convertit en acides succinique et acétique avec dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau, ou en acide butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; ces réactions peuvent s'expliquer facilement au moyen des deux équations suivantes :

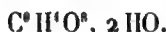


$$\underbrace{3\,(C^8H^6O^{10})}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{2\,(C^8H^6O^8)}_{\text{Ac. succinique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + 2C^2O^4 + 2HO,$$



$$\underbrace{2\,(C^8H^6O^{10})}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butyrique.}} + 4\,C^2O^4 + 4H.$$

La composition de l'acide malique est exprimée par la formule



$$C^8H^4O^8,\ 2HO.$$

Il ne diffère de l'acide tartrique, comme nous le verrons tout à l'heure, que par 2 molécules d'oxygène en moins.

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules



Malates neutres........ $C^8H^4O^8,\ 2MO$,

Malates acides......... $C^8H^4O^8,\ (MO,\ HO)$.

§ 664. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution d'acide malique, soit dans de l'esprit-de-bois, soit dans de l'alcool en maintenant la liqueur chaude, il se forme, d'après M. Demondésir, des éthers qu'il est facile d'isoler en saturant le produit de la réaction par le carbonate de soude, agitant avec de l'éther et soumettant finalement à l'évaporation la dissolution éthérée.

On peut également obtenir ces éthers, d'après M. L. Henry, en faisant agir les iodures de méthyle ou d'éthyle sur le malate d'argent en présence de l'éther.

En faisant agir le gaz ammoniac sur le malate d'éthyle, on peut obtenir, suivant la durée du contact, de l'acide malamique, isomère de l'acide aspartique ou de la malamide.

Lorsqu'on met en présence le chlorure d'acétyle et l'éther malique, il se produit une réaction énergique accompagnée d'un dégagement de gaz chlorhydrique. On obtient de la sorte une huile incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur éthérée faible, qui n'est autre que l'*éther acétylomalique*.

§ 665. L'acide malique inactif s'obtient soit en faisant agir l'acide nitreux sur l'acide aspartique inactif, soit par la décomposition spontanée de l'éther nitreux. Ce composé, qui se dissout facilement dans l'eau, cristallise plus aisément que l'acide malique actif dont il diffère, en outre, par toute absence d'action sur la lumière polarisée; il en diffère encore en ce que, tandis que le premier fond au-dessous de 100 degrés, celui-ci exige pour fondre une température de 133 degrés. A quelques degrés au-dessus de cette température, il se décompose en donnant naissance à des produits identiques à ceux que fournit l'acide actif.

Acide maléique. (Éq. = 116.)

§ 666. Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il fond vers 80 degrés; à 176 degrés, il se décompose entièrement en eau et en plusieurs produits volatils, sans qu'il se sépare la moindre trace de charbon. Il distille un liquide incolore qui se solidifie promptement en donnant naissance à de beaux cristaux prismatiques :

c'est un mélange d'acide maléique hydraté et d'acide maléique anhydre, tandis qu'il reste dans la cornue un produit isomère auquel on a donné le nom d'*acide paramaléique*. Si, au lieu d'élever graduellement la température à 176 degrés, on la porte rapidement jusqu'à 200 degrés et qu'on maintienne cette température, il ne se produit que de l'acide maléique anhydre. Si, au contraire, la température ne dépasse pas 140 à 150 degrés, on n'obtient que de l'acide paramaléique. La formation de ces produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Ac. maléique ou paramaléique.}} + H^2O^2,$$



$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^2O^6}_{\text{Ac. maléique anhydre.}} + 2H^2O^2.$$

§ 667. L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe ; sa saveur nauséabonde et métallique rappelle celle de l'acide succinique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout également dans l'éther. Lorsqu'on le distille rapidement, il perd 1 molécule d'eau et se convertit en acide maléique anhydre ; si, au lieu de le chauffer rapidement à la température de 175 degrés, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire vers 142 degrés ; il se transforme complétement en acide paramaléique. La même transformation se produit dans un tube scellé à la lampe, sans qu'il se dégage ou s'absorbe rien.

L'acide maléique ne précipite pas l'eau de chaux, il forme dans l'eau de baryte un précipité blanc qui finit par se convertir en petites paillettes cristallines.

Il détermine dans une dissolution très-étendue d'acétate de plomb un précipité blanc qui se change au bout de quelques minutes en lames brillantes d'un aspect micacé. Mêlée de fromage, la dissolution aqueuse de maléate de chaux entre bientôt en fermentation et se change en acide succinique.

Le brome en présence de l'eau transforme l'acide maléique en acides *dibromosuccinique* et *isodibromosuccinique*.

La composition de l'acide maléique est représentée par la formule



$$C^8H^4O^8 = C^8H^2O^6, H^2O^2.$$

Acide paramaléique. (Éq. = 116.)

§ 668. Ce produit, qui prend naissance toutes les fois que l'acide malique est soumis à l'action d'une température qui ne dépasse pas 150 degrés, se rencontre fréquemment dans le règne végétal. On en a signalé l'existence dans le lichen d'Islande, dans la fumeterre et dans diverses variétés de champignons. Nous ne décrirons pas ici les méthodes qui servent à l'extraire de ces différents végétaux; nous nous contenterons d'exposer sommairement ses principales propriétés.

A l'état de pureté, cet acide cristallise en prismes larges, déliés, sillonnés par des stries. Soumis à l'action de la chaleur, ses cristaux fondent difficilement et ne se volatilisent qu'à une température supérieure à 200 degrés, en se changeant en eau et en acide maléique anhydre. Cet acide se distingue de son isomère, l'acide maléique, par sa faible solubilité dans l'eau; il exige, en effet, au moins 200 fois son poids d'eau pour se dissoudre; il forme dans la dissolution d'acétate de plomb un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. Mais de tous les caractères qui servent à distinguer l'acide paramaléique de l'acide maléique, le plus sensible est, sans contredit, celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme, en effet, avec l'oxyde d'argent, un précipité tout aussi insoluble que le chlorure; l'acide maléique ne présente rien de semblable.

La composition de l'acide paramaléique est exprimée par la formule



$$C^8H^4O^8.$$

Les acides *fumarique* et *bolétique*, extraits de la fumeterre et des champignons, présentent l'identité la plus complète avec l'acide paramaléique.

De même que l'acide malique se change, sous l'influence de la chaleur, en acide maléique ou en acide paramaléique, de même

certains malates peuvent se transformer en maléates ou paramaléates, sous l'influence d'une températuro convenablement ménagée.

Acide tartrique. (Éq. = 150.)

§ 669. Le dépôt cristallin qui se forme dans les vins, et qu'on désigne sous le nom de *tartre*, renferme en combinaison avec la potasse un acide particulier auquel on donne le nom d'*acide tartrique*. Cet acide, très-répandu dans le règne végétal, se rencontre, soit libre, soit en combinaison avec la chaux, dans les tamarins, les baies do sorbier non mûres, les topinambours, les mûres, les cornichons, etc. C'est principalement do la crème de tartre ou tartre purifié qu'on le retire, à l'aide d'une méthode fort simple.

A cet effet, on verse par petites portions, dans une dissolution bouillante de crème de tartre, de la craie réduite en poudre fine. On obtient de la sorte un tartrate de chaux insoluble et un tartrate neutre de potasse soluble. On jette le tout sur un filtre, puis on verse dans la liqueur filtrée une dissolution d'un sel de chaux, de chlorure de calcium par exemple; on donne ainsi naissance à une nouvelle quantité de tartrate de chaux qu'on ajoute à la précédento. Le précipité calcaire, ayant été lavé pendant un temps suffisant, est traité par une dose convenable d'acide sulfurique : on obtient ainsi du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide tartrique qui l'est beaucoup; la liqueur séparée du dépôt, étant concentrée, puis abandonnée dans une étuvo, laisse bientôt déposer des cristaux d'acide tartrique. La présence d'un léger excès d'acide sulfurique favorise la cristallisation.

§ 670. Ainsi préparé, l'acide tartrique cristallise en prismes incolores, d'une densité de 1,75. Les cristaux ne s'altèrent point à l'air et sont anhydres. Très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, ils sont complétement insolubles dans l'éther.

La solution d'acide tartriquo dévie à droite le plan de polarisation. Cette solution précipite en blanc les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, ainsi que l'acétate de plomb; mais elle

ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorures de baryum, de strontium et de calcium. Versée en excès dans la dissolution d'un sel de potasse, la solution d'acide tartrique occasionne un précipité grenu, cristallin, qui se forme surtout par l'agitation; on met à profit cette propriété dans l'analyse chimique pour distinguer la potasse de la soude.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 180 degrés et se transforme en un produit isomère, l'acide métatartrique. En continuant l'action de la chaleur, l'acide tartrique perd graduellement de l'eau et se transforme en de nouveaux produits dont la capacité de saturation bien différente, suivant M. Fremy, de celle de l'acide tartrique, présenterait un résultat semblable à celui que nous offre l'acide phosphorique. En prolongeant la chauffe, sans élever beaucoup plus la température, l'acide tartrique perd 1 molécule d'eau se transformant en acide tartrique anhydre. Enfin, sous l'influence d'une température plus élevée, l'acide tartrique éprouve une altération profonde et se change en deux nouveaux acides de composition plus simple, l'acide pyrotartrique et l'acide pyruvique, en perdant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'eau; il se produit en outre une quantité très-notable d'acide acétique.

Calciné au contact de l'air, il se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur qui rappelle celle du caramel. Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'oxyde puce de plomb, l'acide chromique, un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ou d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'acide tartrique donne une quantité notable d'acide formique.

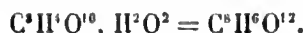
L'hydrate de potasse, à la température de 200 degrés, convertit l'acide tartrique en un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse, résultat facile à comprendre au moyen de l'équation



$$C^8H^6O^{12} = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8.$$

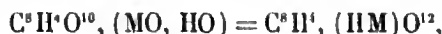
L'acide azotique fumant transforme par l'ébullition l'acide tartrique en acide nitrotartrique; prolonge-t-on l'action, on obtient un mélange d'acide oxalique et d'un autre acide qui ressemble beaucoup à l'acide malique.

La composition de l'acide tartrique libre est exprimée par la formule

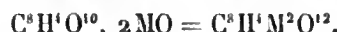


$$C^8H^4O^{10},\ H^2O^2 = C^8H^6O^{12}.$$

§ 671. L'acide tartrique est un acide bibasique qui peut échanger 1 ou 2 de ses équivalents d'eau contre 1 ou 2 équivalents de base métallique. L'acide tartrique peut donc former avec les bases deux genres de sels qui sont représentés par les formules suivantes :



$$C^8H^4O^{10},\ (MO,\ HO) = C^8H^4,\ (HM)O^{12},$$



$$C^8H^4O^{10},\ 2MO = C^8H^4M^2O^{12}.$$

On donne aux premiers le nom de *tartrates acides* ou *bitartrates;* on désigne les seconds sous le nom de *tartrates neutres.* Nous n'entrerons pas ici dans l'étude de ces différents sels, nous n'examinerons que les combinaisons formées par l'acide tartrique avec la potasse.

Le *tartrate neutre* se prépare en saturant le sel acide par du carbonate de potasse ; il cristallise difficilement.

Il se présente sous la forme de prismes courts dont les faces ont peu d'éclat. Très-soluble dans l'eau, il l'est extrêmement peu dans l'alcool, même bouillant. Les cristaux sont hémièdres.

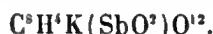
Le *bitartrate de potasse* se dépose souvent dans les vins à l'état de croûtes dures et épaisses qui constituent le tartre brut. En le soumettant à de nouvelles cristallisations, on l'obtient totalement incolore ; il constitue alors la crème de tartre. Il se dissout dans 240 parties d'eau à 10 degrés et dans 15 parties seulement d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et se dissout facilement dans les acides minéraux concentrés. Ses cristaux sont hémièdres.

Dans les tartrates d'antimoine le groupement SbO^2 joue le rôle d'un équivalent d'hydrogène ou d'un métal monoatomique. Ces sels sont remarquables en ce qu'ils peuvent, de même que l'acide tartrique libre, perdre 1 molécule d'eau présentant alors une composition correspondant à celle de l'acide tartrique anhydre.

Le bitartrate de potasse dissout une grande quantité d'oxyde d'antimoine ; la dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux octaédriques d'*émétique*.

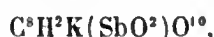
On connaît, par exemple, un émétique de baryte, de strontiane, de plomb, d'argent, etc.

La composition de l'émétique ordinaire est représentée par la formule



$$C^8H^4K(SbO^2)O^{12}.$$

Chauffée à 200 degrés elle perd H^2O^2 et devient



$$C^8H^2K(SbO^2)O^{10},$$

correspondant à l'acide tartrique anhydre.

Soumis à la calcination, le bitartrate de potasse dégage une vapeur acide et piquante, et laisse un résidu de carbonate de potasse et de charbon, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *flux noir*. Le bitartrate de potasse est fréquemment employé par les teinturiers pour le mordançage des laines.

On donne le nom générique d'*émétiques* à des tartrates doubles d'antimoine et d'une base minérale analogue à la potasse ou la soude.

§ 672. L'acide tartrique et ses sels forment des cristaux hémièdres qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée. On connaît, relativement à cette action sur le plan de polarisation, deux modifications particulières qui diffèrent par le caractère hémiédrique et le sens du pouvoir rotatoire. M. Pasteur, à qui l'on doit ces curieuses observations, les désigne sous les noms d'*acide tartrique droit*, et d'*acide tartrique gauche*.

Ces deux modifications présentent entre elles les ressemblances les plus considérables ; mêmes apparences, même solubilité, même densité, identité de formes cristallines dans toutes leurs parties respectives : seulement celles-ci ne sont pas superposables, la forme cristalline de l'un étant la forme symétrique de l'autre. L'une dévie le plan de polarisation à droite, tandis que l'autre le dévie à gauche de la même quantité.

Ces deux acides, entièrement identiques en ce qui touche l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire, lorsqu'ils sont unis à des combinaisons inactives sur la lumière polarisée, cessent de l'être en présence de substances ayant une action quelconque sur le plan de polarisation. Les combinaisons correspondantes n'ont plus alors ni la même composition, ni la même solubilité; de plus

elles se comportent d'une manière touto différente sous l'influence de températures élevées.

Lorsqu'on sature des poids égaux d'acide paratartrique, isomère de l'acide tartrique, par do la soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêlo les liqueurs neutres, on obtient par l'évaporation un très-beau sel qui souvent acquiert des proportions assez considérables. En examinant attentivement les cristaux qui se déposent, on reconnaît qu'ils sont de deux sortes : les uns hémièdres à gauche, les autres hémièdres à droite, et exactement en mêmo poids. La solution des cristaux hémièdres à droito dévio à droite le plan de polarisation, et les cristaux hémièdres à gauche le dévient dans le sens inverse exactement de la mêmo quantité.

Pour séparer ces cristaux, il faut examiner successivement chacun d'eux et mettre ensemble tous ceux dont les facettes hémiédriques présentent la même orientation.

Pour extraire de chacun de ces sels l'acide correspondant, on traite leur solution par de l'azotate de plomb. Le précipité, d'abord gélatineux, ne tarde pas à devenir cristallin, surtout à chaud.

Si l'on traite ensuite ces sels de plomb par de l'acide sulfurique faible à une douco température, on obtient les acides droit et gauche sous la forme de cristaux limpides, volumineux et d'une très-grande netteté. Examinés superficiellement, ces deux acides paraissent identiques. Angles des faces, aspect physique, solubilité, poids spécifique, composition, tout se ressemble : ils ne diffèrent en réalité qu'en ce que la forme cristalline do l'un est la forme symétrique de l'autre.

On peut encore se procurer l'acide tartrique gauche à l'aide de l'acide racémique, au moyen d'une méthode des plus simples, indiquée par M. Pasteur, qui consiste à semer quelques spores de *penicillium glaucum* dans une dissolution de racémate d'ammoniaque bien pur ; celles-ci déterminant la destruction progressive de l'acide droit aux dépens duquel elles se développent, tandis que l'acide gauche demeure parfaitement intact, co dernier peut être facilement isolé de la liqueur.

§ 673. Indépendamment de ces trois acides, il en existerait, sui-

vant M. Pasteur, un quatrième qui, dépourvu d'action sur la lumière polarisée, comme l'acide racémique, en différerait en ce qu'il n'est pas susceptible de se dédoubler en acides droit et gauche.

Les recherches de M. Pasteur établissent donc, de la manière la plus nette, l'existence de quatre variétés d'acides tartriques, savoir :

1° Un acide hémièdre, doué du pouvoir rotatoire à droite : c'est celui qu'on rencontre le plus ordinairement dans les végétaux ;

2° Un acide hémièdre, doué du pouvoir rotatoire à gauche ;

3° Un acide optiquement neutre, qu'on rencontre dans certaines variétés de raisins, lequel est susceptible de se dédoubler, dans certaines circonstances, en acides droit et gauche ;

4° Enfin un acide optiquement neutre, comme le précédent, privé, comme lui, d'hémiédrie, mais en différant en ce qu'il est incapable de se dédoubler en deux autres acides.

Ces divers acides sont-ils transformables les uns dans les autres ? Peut-on faire naître le pouvoir rotatoire chez un acide artificiel, entièrement inactif, créé à l'aide d'éléments purement inorganiques ? On peut répondre aujourd'hui, de la manière la plus nette, à ces questions, grâce aux belles recherches de M. Jungfleisch.

D'après ce jeune chimiste, il est en effet possible d'opérer la transformation complète de l'acide droit en le maintenant, avec un peu d'eau, dans des vases fermés, à la température de 175 degrés prolongés pendant un temps suffisamment long. Dans ces conditions l'acide droit se change en un mélange d'acide racémique et d'acide inactif, dont la proportion reste sensiblement constante, même en prolongeant longtemps l'action de la chaleur en vertu d'un équilibre qui s'établit entre les proportions des corps formés, phénomènes dont la Chimie nous offre de nombreux exemples.

Sépare-t-on du résidu repris par l'eau la majeure partie de l'acide racémique au moyen de la cristallisation, et chauffe-t-on de nouveau, une nouvelle quantité d'acide racémique prend naissance, tandis qu'une quantité proportionnelle d'acide inactif disparaît. De l'acide inactif pur, chauffé comme précédemment, se transformerait pareillement en acide racémique dont on augmenterait successivement la proportion, en enlevant au fur et à mesure

la majeure partie de l'acide formé et recommençant l'opération.

D'une autre part, de l'acide racémique, chauffé dans les circonstances précédentes, se transforme en acide inactif, sans que, arrivé à un nouvel état d'équilibre, on en puisse augmenter la proportion, quelque prolongée que soit l'action de la chaleur. Enlève-t-on la majeure partie de l'acide inactif formé, puis recommence-t-on l'opération, une nouvelle proportion de cet acide prend naissance, et ainsi de suite, comme précédemment.

Si, au lieu d'opérer à 175 degrés, on porte la température à 165 seulement, la proportion d'acide inactif augmente ; elle augmente encore pour la même température avec la quantité d'eau ajoutée.

Il suit de là qu'on peut aujourd'hui préparer en proportions assez considérables l'acide inactif dont M. Pasteur n'avait pu se procurer que de très-faibles quantités.

Nous laisserons de côté les détails relatifs à la séparation de l'acide inactif, que l'on trouvera dans l'excellent travail de M. Jungfleisch, pour nous occuper d'un point plus important : je veux parler de la possibilité de faire naître le pouvoir rotatoire chez une substance qui en est dépourvue par nature.

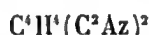
Cette question a été résolue de la manière la plus heureuse et la plus complète par M. Jungfleisch, qui a démontré qu'en partant d'un acide inactif et non dédoublable, préparé à l'aide d'éléments purement inorganiques, on pouvait obtenir de l'acide racémique, et, par suite du dédoublement de ce dernier, des acides tartriques droit et gauche.

L'acide tartrique dérive-t-il, en effet, de l'acide succinique retiré du succin, résine fossile qui s'est formée aux dépens de la résine existant primitivement dans les végétaux qui se sont transformés ultérieurement en lignites, ou bien de l'acide succinique obtenu par l'action de l'acide azotique sur les corps gras? On peut toujours répondre qu'il provient de substances engendrées originairement sous l'influence de la vie et qui renfermaient peut-être le germe de ce pouvoir rotatoire.

Or on peut faire disparaître cette objection en faisant dériver cet acide succinique de l'éthylène, qui peut être obtenu lui-même par l'hydrogénation de l'acétylène, qui prend, comme on

sait, naissance par l'union directe du carbone et de l'hydrogène à une température très-élevée.

Cet éthylène, en fixant 2 molécules de cyanogène, substance qui se forme pareillement à une haute température, engendre un dicyanure



$$C^4H^4(C^2Az)^2$$

lequel, ainsi que nous l'avons vu §§ 65 et 644, se change, avec le concours de $4H^2O^2$, en acide succinique.

Or ce dernier, transformé en acide dibromé, peut à son tour échanger son brome contre le résidu HO^2 et donner, par suite, un produit qui n'est autre qu'un mélange d'acide racémique et d'acide inactif. Ce dernier pouvant, ainsi que nous l'avons fait voir précédemment, se changer en acide racémique dédoublable en acide droit et gauche, il demeure bien établi qu'en partant d'éléments organiques simples on peut arriver à créer des composés doués d'une action sur la lumière polarisée, propriétés qu'on n'avait observées jusqu'à présent que chez les substances nées sous l'influence de la vie, résultat dont personne ne saurait méconnaître l'importance.

Dérivés pyrogénés de l'acide tartrique.

§ 674. Nous avons vu précédemment qu'en portant successivement l'acide tartrique à la température de 180 degrés ce dernier se transformait en acide anhydre susceptible de régénérer l'acide cristallisé par l'assimilation des éléments de l'eau. Élève-t-on la température jusqu'à 200, 210 degrés, la molécule de l'acide tartrique se disloque et se transforme en produits plus simples dont on doit la découverte à MM. Pelouze.

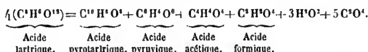
Dans plusieurs expériences que j'ai faites dans ces dernières années en collaboration avec M. Urbain, l'acide étant chauffé d'une part entre 210 et 225 degrés, de l'autre entre 250 et 260 degrés, nous avons obtenu des poids sensiblement égaux de produits gazeux et liquides, le poids du résidu charbonneux s'élevant à 5 ou 6 pour 100 seulement de celui de l'acide employé. Les gaz se composaient uniquement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, le premier de ces gaz formant, au début de l'opéra-

tion, le cinquième au plus du mélange et le quart environ vers la fin, dans le cas où la température ne dépassait pas 225 à 230 degrés.

En opérant la distillation entre 250 et 260 degrés, la proportion d'oxyde de carbone devenait plus considérable et s'élevait jusqu'au tiers du volume du mélange gazeux.

Nous avons constaté, parmi les produits condensés dans le récipient, l'existence des acides pyrotartrique, pyruvique et acétique, le dernier quelquefois en forte proportion et, alors que la distillation était produite avec une très-grande lenteur, de l'acide formique en très-faible proportion; de plus, un produit neutre, dont l'odeur rappelle celle de l'acétone et de petites quantités d'une huile empyreumatique.

La décomposition pyrogénée peut dès lors s'expliquer au moyen de l'équation suivante :



$$\underbrace{4(C^8H^6O^{12})}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + \underbrace{C^6H^4O^6}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} + 3H^2O^2 + 5C^2O^4.$$

Nous allons nous occuper dans un instant de l'étude sommaire des acides pyrotartrique et pyruvique.

§ 675. On connaît deux homologues de l'acide tartrique, les acides *ita* et *citratartrique*, qui sont représentés par la formule



$$C^{10}H^8O^{12}.$$

Le premier s'obtient, soit en décomposant par l'oxyde d'argent l'acide *itabibromopyrotartrique*, d'après M. Kekulé, soit en décomposant par l'eau l'acide qui résulte de l'accouplement des acides itaconique et hypochloreux, ainsi que l'a fait M. Wilm. Le second s'obtient, suivant M. Carius, à l'état de sel acide de potasse, en faisant bouillir avec de l'eau le *chlorocitromalate* neutre de potasse.

Acide paratartrique ou racémique.

§ 676. Ce composé, découvert par M. Kestner, se rencontre en petite quantité dans les tartres bruts d'Autriche, de Hongrie, et principalement dans ceux d'Italie.

Cet acide, qui présente la même composition que l'acide tartrique, et qui forme des sels de composition parfaitement identique à celle des tartrates, se présente sous la forme de gros cristaux parfaitement limpides. Il diffère de l'acide tartrique par la solubilité ; c'est ainsi qu'un même poids d'acide paratartrique exige plus d'eau et d'alcool que l'acide tartrique pour se dissoudre. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 100 degrés, tandis que l'acide tartrique se sépare de sa dissolution sous la forme de cristaux complétement anhydres. La solution de l'acide paratartrique précipite les dissolutions d'azotate de chaux, de sulfate de chaux et de chlorure de calcium ; l'acide tartrique ne précipite aucune de ces dissolutions.

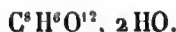
Sous l'influence de la chaleur, l'acide paratartrique se comporte exactement de la même manière que l'acide tartrique.

La solution de l'acide paratartrique, contrairement à celle de l'acide tartrique, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Enfin la forme cristalline de l'acide paratartrique est essentiellement différente de celle de l'acide tartrique.

L'acide paratartrique et ses sels ne présentent pas le caractère d'hémiédrie que nous offrent l'acide tartrique et les tartrates. On l'obtient par la combinaison directe de l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique gauche.

Nous avons fait connaître précédemment les procédés qui permettent d'en opérer le dédoublement en acides droit et gauche identiques pour la composition, si dissemblables par les propriétés.

La composition de l'acide paratartrique est représentée par la formule



$$C^8H^6O^{12}, 2HO.$$

ACIDE PYROTARTRIQUE. (Éq. = 130.)

§ 677. Lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile, on observe un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il se condense dans le récipient de l'eau et des acides, dont la nature varie avec la température à laquelle on expose ce composé. Le produit principal de la distillation de l'acide

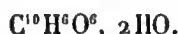
tartrique est de l'acide pyruvique : l'acide pyrotartrique ne s'y rencontre qu'en quantité très-faible; celui-ci se forme, au contraire, en abondance par la distillation du tartre.

A cet effet, on remplit de tartre, jusqu'aux deux tiers, une cornue de verre au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé; on chauffe d'abord lentement, puis graduellement on active la distillation. Il se dégage d'abord de l'eau, de l'acide acétique et des gaz; bientôt après il se condense dans lerécipient un liquide brun, acide, accompagné d'une huile de même couleur. On continue la distillation tant qu'il se dégage du liquide. Aussitôt que celui-ci cesse de paraître, on évapore la liqueur aqueuse au bainmarie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'abandonne à ellemême. Au bout de quelque temps, il se dépose de l'acide pyrotartrique en grains cristallins de couleur brune, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

§ 678. A l'état de pureté, l'acide pyrotartrique se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales; il se dissout en grande quantité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 10 degrés, bout vers 190 degrés, et se volatilise en se transformant partiellement en acide anhydre.

Une dissolution, même concentrée, de cet acide ne trouble ni les dissolutions de chaux, de baryte et de strontiane, ni les dissolutions d'acétate neutre et d'azotate de plomb.

La composition de l'acide pyrotartrique est représentée par la formule



$$C^{10}H^{6}O^{6},\ 2HO.$$

Acide pyruvique. (Éq. = 88.)

§ 679. Cet acide s'obtient en soumettant l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile et ayant soin de ne pas dépasser la température de 215 à 220 degrés. On recueille dans le récipient adapté à la cornue un liquide dont l'odeur légèrement empyreumatique rappelle en outre celle de l'acide acétique qui l'accompagne en proportion plus ou moins considérable, ainsi que nous l'avons vu précédemment. Ce liquide, de couleur jaune,

possède une saveur acide et brûlante et la consistance de l'acide sulfurique.

Pour en retirer l'acide pyruvique, on le sature par du carbonate de plomb récemment précipité. Celui-ci se dissout d'abord sans résidu, mais bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer de petits cristaux grenus qui finissent par la remplir entièrement. On continue l'addition du carbonate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, et l'on abandonne la masse pendant vingt-quatre heures dans un lieu froid; on jette alors le précipité sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide dans laquelle il se dissout en faible proportion, tandis qu'elle entraîne l'acétate de plomb. Le sel de plomb, débarrassé des produits étrangers, étant décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide pyruvique pur par l'évaporation.

§ 680. L'acide pyruvique pur est un liquide sirupeux, incristallisable, sans odeur à froid, présentant une odeur acide et piquante à chaud. Sa saveur âcre et acide laisse un arrière-goût d'amertume. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

L'acide pyruvique, en s'assimilant 2 atomes d'hydrogène, se transforme en acide lactique, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^6H^4O^6 + H^2 = C^6H^6O^6.$$

Le brome, dans son contact avec l'acide pyruvique, donne naissance à des résultats intéressants signalés par MM. Wislicenus, Ph. de Clermont, Wichelhaus, et étudiés dans ces derniers temps, avec un très-grand soin, par M. Grimaux.

Lorsqu'on met ces deux corps en présence, en évitant toute élévation de température au moyen d'un mélange réfrigérant, il se forme un produit d'addition très-instable qui se détruit graduellement, à la température ordinaire, en répandant des vapeurs d'acide bromhydrique. Ce composé, représenté par la formule



$$C^6H^4Br^2O^6,$$

ne serait autre, suivant M. Wislicenus, que l'acide dibromolactique.

En chauffant l'acide pyruvique avec du brome, il se forme,

suivant MM. Ph. de Clermont et Wickelhaus, un dérivé dibromé représenté par la formule



$$C^6H^2Br^2O^6.$$

M. Grimaux s'est procuré récemment cet acide, ainsi qu'un dérivé tribromé, en chauffant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de brome et d'acide pyruvique étendu de son poids d'eau. L'acide pyruvique est-il en léger excès, on obtient l'*acide dibromé;* dans le cas contraire, c'est l'*acide tribromé* qui prend naissance.

Ces deux acides cristallisent parfaitement bien. Le premier fond entre 89 et 91 degrés; le second à 104 degrés. Tous deux se décomposent sous l'influence de la chaleur.

Il suffit de porter à l'ébullition une solution aqueuse d'acide tribromopyruvique pour en amener très-promptement la destruction. Il se dédouble, dans cette circonstance, en bromoforme et acide oxalique, ainsi que l'indique l'équation



$$C^6HBr^3O^6 + H^2O^2 = C^4H^2O^8 + C^2HBr^3.$$

En raison de cette facile décomposition, la solution de cet acide réduit facilement les sels des métaux des deux dernières sections.

M. Wichelhaus considère l'acide pyruvique comme un acide acétonique, moitié acide et moitié acétone : telle est aussi l'opinion de M. Grimaux.

Chauffé avec de l'urée à 100 degrés, il donne lieu à une vive réaction, dont les produits sont en ce moment l'objet d'une étude approfondie de la part de M. Grimaux.

La composition de l'acide pyruvique est représentée par la formule



$$C^6H^4O^6.$$

Ce produit est à l'acide lactique, dans la série des acides à 6 atomes d'oxygène, ce qu'est l'acide acrylique à l'acide propionique dans la série des acides à 4 atomes d'oxygène.

Acide citrique. (Éq. = 192.)

§ 681. L'acide citrique, découvert par Scheele, en 1784, dans le jus de citron, se rencontre à l'état libre dans les groseilles, les

framboises, les cerises, les oranges, et dans les baies de beaucoup d'autres végétaux; c'est ordinairement du jus de citron qu'on l'extrait. A cet effet, on exprime le suc de ces fruits qu'on abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation; on le débarrasse ainsi de la matière mucilagineuse qu'il tient en suspension, et l'on obtient finalement un liquide clair. Ce dernier, traité par de la craie, puis sursaturé par de la chaux vive, fournit un sel calcaire insoluble, qu'on purifie par des lavages à l'eau; on le décompose ensuite par un léger excès d'acide sulfurique; on sépare enfin au moyen du filtre une dissolution d'acide citrique que l'on concentre par l'évaporation pour obtenir des cristaux.

On peut également retirer une grande quantité d'acide citrique des groseilles à maquereau; il est avantageux pour cela de les cueillir avant leur maturité. On en exprime le suc que l'on fait fermenter comme précédemment et qu'on traite ensuite successivement par la chaux, puis par l'acide sulfurique.

§ 682. L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur fortement acide est plus agréable que celle de l'acide tartrique: on le distingue facilement de ce dernier en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme de précipité dans l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur.

Il est très-soluble dans l'eau. Suivant qu'on le fait cristalliser à froid par évaporation spontanée, ou par ébullition et refroidissement, il affecte des formes différentes. L'alcool le dissout en forte proportion, à chaud. L'éther ne le dissout pas sensiblement.

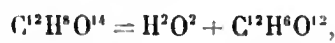
Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant longtemps à l'air se couvre de moisissures comme celle d'acide tartrique.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique cristallisé dans une cornue, ce corps commence par fondre, il entre ensuite en ébullition et abandonne de l'eau sensiblement pure. Bientôt après il se manifeste des nuages blancs, ainsi qu'une odeur vive et spiritueuse, due à la présence de l'acétone; il se dégage en même temps une certaine quantité d'oxyde de carbone. Si l'on arrête la décomposition à cette époque, on trouve dans la cornue un produit qui présente l'identité la plus parfaite avec un acide extrait de l'*Aco-*

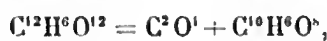
nitum napellus, auquel on a pour cette raison donné le nom d'*acide aconitique*. Élève-t-on davantage la température, on voit apparaître des vapeurs épaisses qui se condensent en stries huileuses sur les parois du récipient et se concrètent bientôt en une masse cristalline ; cette seconde phase se caractérise par un dégagement d'acide carbonique. Il se forme, dans cette circonstance, un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide itaconique*. Ce dernier se dédouble à son tour par des distillations successives en eau et en acide *citraconique* anhydre.

L'acétone et l'oxyde de carbone, dont nous avons signalé la formation, ne se produisent qu'en assez faible proportion.

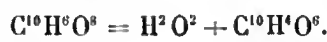
La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :



$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{14}}_{\text{Ac. citrique desséché.}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}},$$



$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. itaconique cristallisé.}},$$



$$\underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide itaconique.}} = H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\text{Ac. citraconique anhydre.}}.$$

L'hydrate de potasse transforme l'acide citrique en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse sous l'influence d'une température d'environ 200 degrés.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'acide citrique desséché, de l'oxyde de carbone pur se dégage. Chauffe-t-on plus fortement, il se produit de l'acide carbonique, en même temps qu'on perçoit l'odeur spiritueuse de l'acétone. Lorsqu'on chauffe l'acide citrique avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, on obtient de l'acide formique, accompagné d'un abondant dégagement de gaz carbonique.

L'acide nitrique étendu n'attaque pas à froid l'acide citrique ; à l'ébullition, il le transforme en acide oxalique ; il se produit

en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

Le chlore gazeux n'est absorbé que lentement par une dissolution concentrée d'acide citrique. Si l'on opère à la radiation solaire, l'absorption est beaucoup plus rapide. Dans cette circonstance, il ne se dégage pas d'acide carbonique, et l'on obtient une huile pesante qui, agitée avec de l'eau et refroidie, se prend en une masse de cristaux.

L'action du chlore sur les dissolutions des citrates de potasse et de soude fournit des résultats différents. Il se dégage des acides chlorhydrique et carbonique, en même temps qu'il se dépose une huile qui présente la composition et les propriétés de l'*acétone pentachlorée*.

Le brome se comporte d'une manière analogue. Dans ce cas, la matière huileuse est remplacée par une belle substance cristalline, désignée par M. Cahours sous le nom de *bromoxaforme*, et que M. Grimaux vient d'identifier avec l'*acétone pentabromée*.

La formation de cette substance est accompagnée de celle d'une proportion assez notable de bromoforme.

Le bromoxaforme, traité par une lessive de potasse étendue, donne du carbonate et du formiate; une dissolution alcoolique d'ammoniaque employée en petite quantité le transforme en *dibromacétamide*.

Le perchlorure de phosphore, en éliminant O^2 qui se trouvent remplacés par Cl^2, transforme l'acide citrique en acide *oxychlorocitrique;* il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique. On peut séparer l'acide oxychlorocitrique du chloroxyde de phosphore, qui prend naissance en même temps au moyen du sulfure de carbone, qui dissout le premier seulement. L'évaporation du liquide à une température inférieure à 100 degrés laisse pour résidu l'acide pur.

L'acide citrique est employé comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert pour précipiter la *carthamine*, matière colorante rose contenue dans les fleurs du carthame. Les pharmaciens l'emploient pour la préparation des limonades. Enfin, mélangé en petite proportion avec du sucre et des matières aromatiques, il sert à faire des limonades sèches.

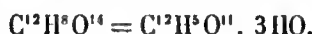
La composition de l'acide citrique anhydre est représentée par

la formule



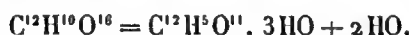
$$C^{12}H^{5}O^{11};$$

celle de l'acide desséché, par



$$C^{12}H^{8}O^{14} = C^{12}H^{5}O^{11},\ 3HO.$$

Enfin la formule de l'acide cristallisé est



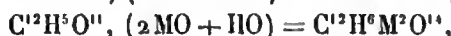
$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^{5}O^{11},\ 3HO + 2HO.$$

Chauffé à une température inférieure à 100 degrés, l'acide citrique perd 2 équivalents d'eau : on ne saurait lui faire perdre les autres sans en opérer la destruction.

L'acide citrique est un acide tribasique, susceptible de former trois séries de sels, dont la composition peut être représentée par les formules suivantes :



$$C^{12}H^{5}O^{11},\ (MO + 2HO) = C^{12}H^{7}M\,O^{14},$$



$$C^{12}H^{5}O^{11},\ (2MO + HO) = C^{12}H^{6}M^{2}O^{14},$$



$$C^{12}H^{5}O^{11},\ 3MO = C^{12}H^{5}M^{3}O^{11}.$$

Les citrates alcalins sont très-solubles dans l'eau; il en est de même de ceux de magnésie, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les citrates neutres de baryte, de strontiane et de chaux y sont au contraire très-peu solubles.

Acide aconitique. (Éq. = 174.)

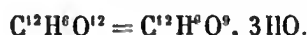
§ 683. Cet acide, trouvé dans plusieurs aconits à l'état de sel de chaux, se rencontre également dans certaines espèces de prêles, ce qui lui fait aussi donner le nom d'*acide équisétique*. Ces deux acides, identiques entre eux, le sont également avec l'acide qui se produit dans la décomposition de l'acide citrique par la chaleur. Ce mode de préparation, qui est le plus commode, le fournissant en outre en plus fortes proportions, c'est toujours à lui qu'on a recours toutes les fois qu'on veut le préparer en quantités un peu considérables.

L'acide aconitique se présente sous la forme de croûtes mamelonnées, dont il est impossible de déterminer la forme. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur ambrée, fond et bout vers 160 degrés. Il se décompose alors en acide carbonique et en acide itaconique qui distille, et qu'on peut facilement condenser dans un récipient refroidi. Ces caractères distinguent nettement l'acide aconitique des acides fumarique et maléique, qui présentent la même composition centésimale.

L'aconitate de chaux mis en suspension dans l'eau avec du fromage pourri se transforme, surtout aux températures de l'été, en acide succinique.

La composition de l'acide aconitique est exprimée par la formule

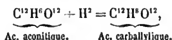


$$C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^3O^9, 3HO.$$

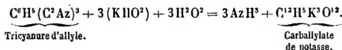
C'est un acide tribasique, comme l'acide citrique, et susceptible de former comme lui trois séries de sels.

§ 684. Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur une dissolution d'acide aconitique, celui-ci fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en un acide qui présente l'identité la plus parfaite avec un autre acide obtenu postérieurement par M. Maxwell Simpson, par l'action réciproque de la potasse caustique et du tricyanure d'allyle et désigné par lui sous le nom d'acide *carballylique*.

La génération de cet acide dans les circonstances que nous venons d'indiquer peut s'exprimer au moyen des deux équations



$$\underbrace{C^{12}H^6O^{12}}_{\text{Ac. aconitique.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^8O^{12}}_{\text{Ac. carballylique.}},$$



$$\underbrace{C^6H^5(C^2Az)^3}_{\text{Tricyanure d'allyle.}} + 3(KHO^2) + 3H^2O^2 = 3AzH^3 + \underbrace{C^{12}H^5K^3O^{12}}_{\text{Carballylate de potasse.}}.$$

ACIDE ITACONIQUE. (Éq. = 130.)

§ 685. Ce composé prend naissance, ainsi que nous l'avons vu précédemment, lorsqu'on soumet à la distillation l'acide aconitique. Le produit distillé se solidifie par le refroidissement; on exprime les cristaux qu'on purifie par une ou deux cristallisations.

On obtient un produit très-pur en maintenant pendant quelque temps en vase clos, entre 120 et 130 degrés, une dissolution concentrée d'acide citraconique. L'évaporation de la liqueur fournit des octaèdres rhombiques, brillants, agglomérés en croûtes dures. Sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. Il est inodore et possède une saveur fortement acide.

Il exige 17 parties d'eau pour se dissoudre à 10 degrés, 12 seulement à 20 degrés, et une quantité beaucoup moindre à la température de l'ébullition. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther le dissout assez bien.

La distillation le dédouble en eau et en acide citraconique anhydre.

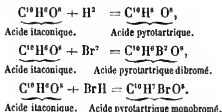
L'amalgame de sodium ajouté par petites portions à une dissolution d'acide itaconique le transforme, suivant M. Kekulé, en acide pyrotartrique, par suite de la fixation de 2 molécules d'hydrogène.

Il s'assimile 1 molécule d'acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, en produisant de l'acide pyrotartrique monochloré, monobromé ou monoiodé.

Il s'unit pareillement à 2 molécules de brome, en donnant naissance à de l'*acide pyrotartrique dibromé*.

Il fixe aussi 2 molécules de chlore en produisant un acide analogue au précédent qui cristallise en beaux prismes.

Les équations suivantes rendent parfaitement compte de ces phénomènes :



$$\underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide itaconique.}} + H^2 = \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{Acide pyrotartrique.}},$$

$$\underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide itaconique.}} + Br^2 = \underbrace{C^{10}H^6B^2O^8}_{\text{Acide pyrotartrique dibromé.}},$$

$$\underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide itaconique.}} + BrH = \underbrace{C^{10}H^7BrO^8}_{\text{Acide pyrotartrique monobromé.}}.$$

L'acide nitrique étendu ne le transforme pas en acide mésaconique, ce qui établit entre lui et son isomère, l'acide citraconique, une différence très-nette.

L'itaconate de soude en solution très-étendue absorbe l'acide hypochloreux et se change en acide *itatartrique*.

La composition de l'acide itaconique est représentée par la formule



$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, H^{2}O^{2}.$$

C'est un acide bibasique, capable de former deux séries de sels représentées par les formules



$$C^{12}H^{4}O^{6}, (MO + HO) = C^{12}H^{5}MO^{8},$$



$$C^{10}H^{4}O^{6}, 2MO = C^{12}H^{4}M^{2}O^{8}.$$

ACIDE CITRACONIQUE. (Éq. = 130.)

§ 686. Ce composé s'obtient en faisant digérer avec de l'eau l'acide citraconique anhydre, ou en l'abandonnant pendant longtemps au contact de l'air humide. Obtenu de la sorte, il cristallise en prismes à quatre pans, tronqués sur les arêtes et terminés par une face unique. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La distillation le sépare de nouveau en acide citraconique anhydre et en eau. Il fond à 80 degrés.

L'acide nitrique fumant réagit vivement sur l'acide citraconique. Il se forme, dans cette circonstance, une huile pesante qui se concrète en une masse cristalline que l'alcool dédouble en deux produits cristallisables, doués de solubilités différentes, auxquels M. Baup a donné les nom d'*eulyte* et de *dyslite*.

Si l'on remplace l'acide nitrique fumant par de l'acide nitrique étendu, l'action est beaucoup plus calme ; l'acide citraconique se transforme alors en un acide isomère auquel on a donné le nom d'*acide mésaconique ;* ce dernier se présente sous la forme de fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide, qui se subliment sans altération.

Lorsqu'on chauffe doucement l'acide citraconique avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, il se dégage de l'oxyde de carbone pur ; élève-t-on davantage la température, la masse noircit et l'on voit apparaître de l'acide sulfureux. La liqueur étendue d'eau, puis saturée par du carbonate de plomb, fournit un sel à réaction acide, d'une saveur astringente et nauséabonde, qui se dépose par l'évaporation sous la forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'alcoo., mais très-soluble dans l'acide nitrique.

Lorsqu'on mêle du perchlorure de phosphore avec de l'acide citraconique anhydre, il se produit une vive effervescence. Le mélange soumis à la distillation fournit un liquide qui contient du chloroxyde de phosphore et du *chlorure citraconique*. On sépare ce dernier par la rectification, en mettant à part ce qui distille entre 175 et 180 degrés.

C'est un liquide incolore, limpide, qui se transforme au contact de l'air en acide chlorhydrique et en acide citraconique hydraté.

§ 687. Lorsque, dans une dissolution concentrée d'acide citraconique, on verse du brome par petites portions, la couleur de ce corps disparaît et la température s'élève d'une manière très-sensible. L'acide absorbe ainsi 2 molécules de brome et donne naissance au composé



$$C^{10}H^{6}Br^{2}O^{8},$$

qui est l'isomère de l'acide itaconique dibromé. Maintenu pendant quelques instants en ébullition avec une solution étendue de potasse strictement nécessaire pour le saturer, il se dédouble à la manière de l'acide malonique et de son homologue l'acide isosuccinique en acide carbonique et en un nouvel acide qu'on peut séparer en versant un acide minéral dans la dissolution alcaline; ce produit se dépose peu à peu sous la forme d'une huile dont la composition est représentée par la formule



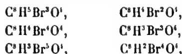
$$C^{8}H^{6}Br^{2}O^{4}.$$

Cet acide, isomère de l'acide dibromobutyrique, se dédouble au contact d'une solution de potasse bouillante en acides chlorhydrique et *crotonique monobromé*, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{8}H^{6}Br^{2}O^{4} = HBr + \underbrace{C^{8}H^{5}BrO^{4}}_{\text{Acide monobromocrotonique}}.$$

Suivant M. Cahours, à qui l'on doit ces observations, l'acide monobromocrotonique pourrait, par l'action successive du brome et de la potasse, donner naissance aux deux séries suivantes :

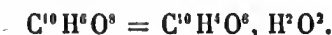


$$C^{8}H^{5}Br^{3}O^{4}, \qquad C^{8}H^{4}Br^{2}O^{4},$$
$$C^{8}H^{4}Br^{4}O^{4}, \qquad C^{8}H^{3}Br^{3}O^{4},$$
$$C^{8}H^{3}Br^{5}O^{4}, \qquad C^{8}H^{2}Br^{4}O^{4},$$

analogues à celles que nous présente la liqueur des Hollandais bromée.

Le facile dédoublement de l'acide dibromocitraconique en acide carbonique et en un isomère de l'acide dibromobutyrique, celui, non moins facile, des acides malonique et isosuccinique en acides acétique et propionique avec dégagement d'acide carbonique laissent espérer qu'on pourra réaliser la synthèse de ces produits à l'aide de la méthode qui a permis d'opérer la transformation du phénol en acide salicylique. Des essais, que j'ai tentés dans cette voie, me permettent d'espérer qu'il sera peut-être possible de réaliser ces vues.

La composition de l'acide citraconique, isomère de l'acide itaconique, est exprimée par la formule



$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, H^{2}O^{2}.$$

Acide mésaconique. (Éq. = 130.)

§ 688. Ce composé s'obtient en maintenant pendant une demi-heure environ à une température voisine de l'ébullition une dissolution étendue d'acide citraconique avec le sixième de son volume d'acide nitrique ordinaire. La réaction, qui est fort calme, se manifeste par le dégagement de petites bulles gazeuses. La liqueur abandonnée au refroidissement laisse déposer de petites masses cristallines d'apparence porcelanique, dont la proportion augmente par l'évaporation des eaux mères.

Purifié, cet acide se présente sous la forme de fines aiguilles réunies en masses feutrées. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante.

L'alcool et l'éther le dissolvent également. Il fond à 208 degrés en un liquide limpide qui cristallise par le refroidissement. Il distille sans altération et se sublime déjà avant de fondre.

En présence de l'amalgame de sodium, l'acide mésaconique dissous dans l'eau se transforme, comme ses isomères, en acide pyrotartrique.

Il s'unit également soit à 2 molécules de brome, soit à 1 molécule d'acide bromhydrique, en donnant naissance, dans le pre-

mier cas à de l'acide dibromopyrotartrique, dans le second à de l'acide monopyrotartrique.

Isomère des acides itaconique et citraconique, l'acide mésaconique est représenté par une formule identique



$$C^{10}H^6O^8 = C^{10}H^4O^6, H^2O^2.$$

Acide mucique. (Éq. = 210.)

§ 689. L'acide mucique, dont on doit la découverte à Scheele, s'obtient par l'action réciproque de l'acide nitrique et du lactose, de la dulcose et des matières gommeuses.

Le mode le plus commode de préparation consiste à chauffer 1 partie de lactose avec 4 à 5 parties d'acide nitrique du commerce étendu de son poids d'eau. Dès que l'effervescence cesse, on arrête l'ébullition, et bientôt l'acide mucique se dépose par le refroidissement. Dans le cas où la transformation ne serait pas complète, on reprendrait le produit par une dissolution de potasse qui dissoudrait l'acide mucique seul ; on le précipiterait ensuite de cette solution au moyen de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, il se formerait, suivant M. Liebig, une certaine proportion d'acide tartrique.

§ 690. A l'état de pureté, l'acide mucique est une poudre blanche cristalline, croquant sous la dent, dont la saveur est faiblement acide. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, complétement insoluble dans l'alcool.

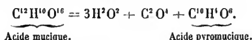
Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, qu'on évapore le liquide et qu'on reprend le résidu par de l'alcool, on obtient par l'évaporation de ce dernier un acide isomérique, observé par MM. Laurent et Malaguti. Ce produit, qui cristallise en feuillets rectangulaires très-bien définis, a reçu le nom d'*acide paramucique*. Ces deux variétés jouissent des mêmes propriétés chimiques et donnent des produits identiques dans leur contact avec les réactifs.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide mucique en se colorant en rouge. Il se produit un acide sulfoconjugué.

Chauffé avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il donne naissance à de l'acide formique.

L'acide nitrique bouillant le transforme en un mélange d'acides racémique et oxalique.

Soumis à la distillation sèche, l'acide mucique ou son isomère se décompose en acide carbonique, eau et en un acide volatil de composition plus simple, auquel on a donné le nom d'*acide pyromucique*. C'est ce qu'établit l'équation suivante :



$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide mucique.}} = 3H^2O^2 + C^2O^4 + \underbrace{C^{10}H^4O^6}_{\text{Acide pyromucique.}}$$

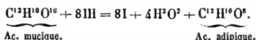
Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide mucique se dédouble en acides acétique et oxalique, ainsi que l'exprime l'équation



$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^4H^2O^8 + 2C^4H^4O^4.$$

Chauffé à 140 degrés pendant vingt heures en vases clos avec un excès d'acide iodhydrique et du phosphore, l'acide mucique se change en acide adipique.

Ce résultat s'explique facilement au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Ac. mucique.}} + 8HI = 8I + 4H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{Ac. adipique.}}$$

§ 691. Aux faits précédents nous ajouterons les résultats obtenus récemment par M. Limpricht, qui a fait une étude approfondie des métamorphoses que subit l'acide mucique au contact de divers réactifs.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide mucique se change en acide *dichloromuconique*



$$C^{12}H^4Cl^2O^8.$$

Ce dernier se transforme, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en *acide hydromuconique*



$$C^{12}H^8O^8,$$

et par une hydrogénation plus avancée en acide adipique



$$C^{12}H^{10}O^8.$$

En ajoutant 2 atomes de brome à une solution concentrée

et chaude d'acide hydromuconique dans l'acide acétique cristallisable, on observe qu'au bout de vingt-quatre heures la liqueur qui est presque entièrement décolorée s'est remplie de cristaux. Purifié par une cristallisation dans l'eau chaude, ce produit, qui présente la composition de l'*acide dibromoadipique*



$$C^{12}H^8Br^2O^8,$$

affecte la forme d'aiguilles déliées, groupées en mamelons, très-solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il fond vers 190 degrés et se décompose à une température un peu supérieure. L'eau l'attaque à 170 degrés sans produire de réaction nette.

Cette substance n'est qu'isomère avec l'acide dibromoadipique, obtenu directement par l'action du brome sur l'acide adipique, produit obtenu par MM. Gal et J. Gay-Lussac.

Ce dernier fond entre 115 et 120 degrés et donne, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, de l'*acide dioxyadipique*



$$C^{12}H^8(HO^2)^2O^8 = C^{12}H^{10}O^{12},$$

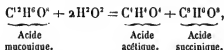
homologue de l'acide tartrique.

L'acide dérivé de l'acide hydromuconique régénère cet acide au contact de l'amalgame de sodium, et se convertit au contact de l'oxyde d'argent en *acide muconique*

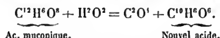


$$C^{12}H^6O^8.$$

Bouilli avec de l'eau de baryte, ce dernier se dédouble en acides carbonique, acétique et succinique; il se forme en outre un acide incristallisable. Ces réactions s'expliquent au moyen des équations



$$\underbrace{C^{12}H^6O^8}_{\text{Acide muconique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}},$$



$$\underbrace{C^{12}H^6O^8}_{\text{Ac. muconique.}} + H^2O^2 = C^2O^4 + \underbrace{C^{10}H^6O^6}_{\text{Nouvel acide.}}.$$

L'acide mucique forme avec les bases des sels très-nombreux que nous n'examinerons pas ici. Il donne également naissance à des éthers acides et neutres.

En faisant agir l'ammoniaque sur le mucate d'éthyle, on obtient une substance blanche cristallisable, la *mucamide*, laquelle, chauffée à 130 degrés en vases clos avec de l'eau pendant quelques heures, se convertit en mucate d'ammoniaque.

La composition de l'acide mucique est représentée par la formule

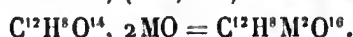


$$C^{12}H^{10}O^{16}.$$

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules



$$C^{12}H^{8}O^{14}, (MO, HO) = C^{12}H^{9}MO^{16},$$



$$C^{12}H^{8}O^{14}, 2MO = C^{12}H^{8}M^{2}O^{16}.$$

Acide pyromucique. (Éq. = 112.)

§ 692. Ce composé, qui prend naissance dans la distillation sèche de l'acide mucique, peut s'obtenir par l'action de l'oxyde d'argent sur le *furfurol*.

On obtient un rendement plus considérable en faisant agir sur cette substance, employée dans la proportion de 20 à 25 grammes au plus, son volume d'une dissolution très-concentrée de potasse caustique. L'action commence immédiatement et bientôt il se dépose des cristaux de pyromucate.

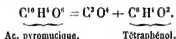
Quand la matière est refroidie, on l'agite avec de l'éther qui dissout le furfurol inattaqué ainsi que l'*alcool furfurolique* formé; on décompose ensuite le pyromucate par l'acide chlorhydrique, puis on purifie l'acide pyromucique par plusieurs cristallisations. On obtient de la sorte, en acide pyromucique, environ 33 pour 100 du furfurol employé.

§ 693. Ainsi purifié, l'acide pyromucique se présente sous la forme de lames allongées, incolores et brillantes, qui fondent à 130 degrés et se volatilisent sans décomposition. Il exige 28 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés, et 4 seulement à la température de l'ébullition. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau.

Ce produit, isomère avec l'acide pyroméconique et l'acide citraconique anhydre, se distingue de ce dernier, qui est liquide à la température ordinaire, et de l'acide pyroméconique, en ce que,

tandis que ce dernier fait naître, dans les sels de peroxyde de fer, une coloration rouge, l'acide pyromucique y produit une coloration d'un vert sale.

Distillé avec des bases alcalines, l'acide pyromucique se dédouble en acide carbonique et en *tétraphénol*



$$\underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\text{Ac. pyromucique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{8}H^{4}O^{2}}_{\text{Tétraphénol.}}$$

Le brome agit déjà à la température ordinaire sur l'acide pyromucique, en donnant naissance à plusieurs composés. Lorsqu'on évapore directement la solution résultant de cette action, on obtient des croûtes cristallines d'acide fumarique.

Cette solution renferme en outre un composé représenté par la formule



$$C^{8}H^{4}O^{6},$$

dont la génération s'explique au moyen de l'équation



$$C^{10}H^{4}O^{6} + 2H^{2}O^{2} + 4Br = C^{2}O^{4} + 4HBr + C^{8}H^{4}O^{6}.$$

Ce produit étant très-altérable, son extraction exige des manipulations longues et délicates.

A l'état de pureté, c'est un corps blanc qui ne forme pas de cristaux distincts. Il est acide et se dissout en fortes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le brome le transforme en un acide dibromé



$$C^{8}H^{2}Br^{2}O^{8},$$

lequel, chauffé avec 6 atomes de brome, se change en acide *tétrabromobutyrique*



$$C^{8}H^{4}Br^{4}O^{4},$$

et en acide *dibromofumarique*



$$C^{8}H^{2}Br^{2}O^{8};$$

il se forme en outre de petites quantités d'*hydrure* d'*éthyle penta* et *hexabromé.*

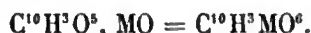
La composition de l'acide pyromucique est exprimée par la formule



$$C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Cet acide forme avec les bases des sels cristallisables et donne naissance à des éthers, qui cristallisent avec facilité.

C'est un acide monobasique dont les sels sont représentés par la formule générale



$$C^{10}H^3O^5, MO = C^{10}H^3MO^6.$$

Furfurol. (Éq. = 96.)

§ 694. A l'acide pyromucique, dont nous venons de faire connaître les principales propriétés, se rattache un produit connu sous le nom de *furfurol.*

Ce composé, dont on doit la découverte à M. Fownes, présente en effet, à l'égard de l'acide pyromucique, une relation semblable à celle que l'on observe entre l'hydrure de salicyle et l'acide salicylique; on doit donc le considérer comme l'*aldéhyde pyromucique.*

Ce produit, dont le nom dérive des deux mots latins *furfur,* son, et *oleum,* huile, prend naissance toutes les fois qu'on distille avec de l'acide sulfurique étendu le son, la farine de blé, le tourteau de graine de lin, la sciure de bois, etc.

Le furfurol paraît également se former dans l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur le bois.

§ 695. C'est une huile incolore au moment de sa préparation, mais qui brunit promptement au contact de l'air. Son odeur participe de celle des huiles de cannelle et d'amandes amères. Sa densité est de 1,168 à 15 degrés. Elle bout à 162°,5.

L'eau dissout beaucoup de furfurol à froid; l'alcool le dissout bien plus abondamment.

L'acide sulfurique pur le dissout à froid sans l'altérer; à chaud il le charbonne. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique.

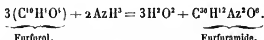
Le chlore et le brome l'altèrent profondément et donnent naissance à des produits résinoïdes.

L'oxyde d'argent le convertit par ébullition avec l'eau en pyromucate.

Dans l'action de la potasse sur le furfurol, il se forme, indépendamment de l'acide pyromucique, de l'*alcool furfurolique.*

Les sulfites alcalins forment avec ce produit des combinaisons cristallisées comme avec les autres aldéhydes. Mais, de toutes ses réactions, la plus caractéristique est celle que détermine son contact avec l'ammoniaque. Abandonné pendant quelques heures dans un flacon avec de l'ammoniaque liquide, il se transforme, à la manière de l'aldéhyde benzoïque, en une hydramide cristallisée, la *furfuramide*.

En effet, on a



$$\underbrace{3(C^{10}H^4O^4)}_{\text{Furfurol.}} + 2\,AzH^3 = 3H^2O^2 + \underbrace{C^{30}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Furfuramide.}}.$$

Traité par les acides, ce produit régénère le furfurol, mais, bouilli avec une solution étendue de potasse caustique, il se change, à la manière de l'hydrobenzamide, par une transposition moléculaire, en une substance basique magnifiquement cristallisée, qu'on désigne sous le nom de *furfurine*.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit le furfurol en une substance amorphe qui n'en diffère qu'en ce que l'oxygène y est remplacé par du soufre.

La composition du furfurol est représentée par la formule

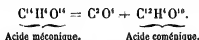


$$C^{10}H^4O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Acide méconique. (Éq. = 200.)

§ 696. Cet acide, découvert par Sertuerner dans l'opium, s'extrait de cette substance en l'épuisant par l'eau tiède, saturant par du carbonate de chaux l'acide libre qui y est contenu et évaporant la liqueur en consistance de sirop. On ajoute à ce liquide visqueux une solution concentrée de chlorure de calcium ; on fait bouillir quelques minutes et on laisse refroidir. Le méconate de chaux se sépare complétement si la liqueur est suffisamment concentrée. En traitant ce sel par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, on en sépare l'acide, qui se dépose sous forme de cristaux par le refroidissement. On le purifie en le transformant en méconate d'ammoniaque qu'on décolore à l'aide du noir animal, et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

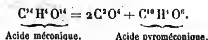
§ 697. A l'état de pureté, l'acide méconique se présente tantôt sous la forme de paillettes nacrées douces au toucher, tantôt sous la forme de prismes droits rhomboïdaux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau chaude. L'éther le dissout également bien. Maintenue longtemps en ébullition, sa solution se décompose avec dégagement d'acide carbonique, et production d'un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide coménique*, dont la formation s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{10}}_{\text{Acide coménique.}}$$

Remplace-t-on l'eau pure par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, la décomposition se trouve singulièrement accélérée.

L'acide méconique solide éprouve cette même décomposition à la température de 200 degrés. A 260 degrés, l'acide coménique se dédouble à son tour en acide carbonique et en un nouvel acide, qu'on désigne sous le nom d'*acide pyroméconique*. Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\text{Acide pyroméconique.}}$$

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'acide méconique; il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'acides *chloro* et *bromocoménique*. Chauffé avec de l'iodure d'éthyle, il se scinde en acide carbonique et *acide éthylcoménique*.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique desséché à travers une dissolution d'acide méconique dans l'alcool anhydre, on donne naissance à deux acides particuliers, les acides *mono* et *diéthylméconique*, cristallisables tous deux, et possédant une réaction acide assez énergique.

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur une dissolution d'acide méconique, ce dernier fixe $3H^{2}$ et donne naissance à de l'*acide hydroméconique*



$$C^{14}H^{10}O^{14},$$

composé qui possède une très-grande stabilité.

L'acide nitrique attaque vivement l'acide méconique et donne de l'acide oxalique ainsi que de l'acide cyanhydrique.

Une dissolution concentrée de potasse caustique le dédouble en oxalate et en carbonate.

L'ammoniaque le transforme en *acide coménamique*.

On peut reconnaître les plus faibles quantités d'acide méconique au moyen de la coloration rouge de sang que les sels de peroxyde de fer communiquent à cet acide.

La composition de l'acide méconique est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{4}O^{14}.$$

C'est un acide tribasique, susceptible de former, à la manière de l'acide citrique, trois séries de sels.

Il donne également naissance à trois séries d'éthers dont deux sont acides et le troisième neutre. On ne connaît que les deux premiers.

Acide coménique. (Éq. = 156.)

§ 698. Cet acide, obtenu dans les conditions que nous venons d'énoncer plus haut, se présente sous la forme de petits grains ou de mamelons excessivement durs. Ces cristaux sont anhydres, peu solubles dans l'eau, et moins encore dans l'alcool. La distillation les dédouble en acide carbonique et en acide pyroméconique.

L'acide nitrique, même étendu, réagit vivement sur cet acide en produisant de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore et le brome donnent naissance à des produits de substitution.

La composition de l'acide coménique est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{4}O^{10}.$$

Acide pyroméconique. (Éq. = 112.)

§ 699. Ce produit, qui prend naissance dans la distillation de l'acide méconique, s'obtient dans un état de pureté parfaite en exprimant le produit brut entre des doubles de papier buvard et le sublimant ensuite à une douce chaleur.

L'acide pyroméconique est incolore. Il cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en tables ou en octaèdres allongés. Sa saveur est à la fois acide et amère. Il fond vers 125 degrés et se sublime sans laisser de résidu. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. Sa solution rougit à peine le tournesol, réduit les sels d'or à la température de l'ébullition et colore en rouge les sels de peroxyde de fer. L'acide nitrique attaque vivement l'acide pyroméconique en produisant de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore agit énergiquement sur ce produit. Le brome le transforme en acide bromopyroméconique.

La composition de l'acide pyroméconique est exprimée par la formule



$$C^{10}H^{4}O^{6}.$$

C'est un acide monobasique, de même que l'acide pyromucique, avec lequel il est isomère. Il forme également avec les bases des sels isomères des pyromucates, mais il diffère entièrement de cet acide en ce qu'il ne jouit pas comme ce dernier de la faculté de s'éthérifier, et en ce qu'il donne naissance à de l'acide cyanhydrique lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, ce qu'on n'observe pas avec l'acide pyromucique.

La composition des pyroméconates est représentée par la formule



$$C^{10}H^{3}MO^{6}.$$

Acides se rattachant à la série aromatique.

Acide quinique. (Éq. = 192.)

§ 700. Cet acide se rencontre dans un grand nombre de quinquinas, combiné soit avec la chaux, soit avec la quinine ou la cinchonine. On en a signalé l'existence dans le vaccinier myrtille et dans les graines de café. M. Stenhouse en a constaté la présence dans un grand nombre de végétaux.

C'est du quinate de chaux qu'on l'extrait en traitant ce sel par l'acide oxalique. Il est préférable de précipiter le quinate de chaux par une dissolution d'acétate basique de plomb. On lave le précipité plombique, puis on le met en suspension dans l'eau, à travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution filtrée, puis évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

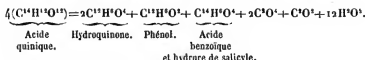
L'acide quinique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa saveur est forte et franchement acide. Sa densité est de 1,637 à 8°,5. Il fond à 155 degrés en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe et transparente. Il se dissout facilement dans l'eau froide, et mieux encore dans l'eau bouillante. Peu soluble dans l'alcool anhydre, il se dissout assez bien dans l'alcool ordinaire. Il est presque insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse de l'acide quinique, ainsi que celle du quinate de chaux, dévie à gauche le plan de polarisation. La déviation est moindre quand la solution a été chauffée.

Chauffé entre 200 et 225 degrés, il perd de l'eau et se convertit, d'après M. Hesse, en un anhydride auquel il donne le nom de *quinide*.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à la distillation sèche, il se dédouble en eau, acide carbonique, benzine, acide benzoïque, phénol, hydrure de salicyle et hydroquinone, en laissant un résidu charbonneux.

Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



$$\underbrace{4(C^{14}H^{12}O^{12})}_{\text{Acide quinique.}}=\underbrace{2C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinone.}}+\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}}+\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque et hydrure de salicyle.}}+2C^{2}O^{4}+C^{2}O^{2}+12H^{2}O^{2}.$$

Soumis à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, l'acide quinique se convertit, en perdant du charbon et de l'hydrogène sous forme d'acide carbonique et d'eau, en un produit volatil auquel on a donné le nom de *quinone*. Pour obtenir ce produit en quantités un peu considérables, on chauffe légèrement, dans une grande cornue, 100 grammes d'acide quinique, 400 grammes de peroxyde de manganèse, et 100 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau. Il se fait un grand boursouflement dès la première impression de la chaleur, et l'on recueille dans le récipient un mélange d'acide formique et de quinone qui se sépare sous la forme de paillettes d'un beau jaune d'or.

La réaction précédente est tellement sensible, qu'elle permet de reconnaître de très-faibles quantités d'acide quinique.

En ajoutant au mélange précédent du sel marin, on obtient des produits chlorés dérivés de la quinone.

Le brome transforme l'acide quinique en dissolution aqueuse, en acido *carbohydroquinonique*



$$C^{14}H^{6}O^{8}.$$

L'acide nitrique, à la température de l'ébullition, le change en acide oxalique; il se produit en même temps un autre acide qui n'a pas été examiné.

Ingéré dans l'économie, l'acide quinique est réduit à l'état d'acide benzoïque et éliminé par les urines sous forme d'acide hippurique.

Chauffé pendant quelques heures entre 115 et 120 degrés en vase clos avec une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique ou traité en solution sirupeuse par l'iodure de phosphore, il se convertit en acide benzoïque



$$C^{14}H^{12}O^{12}+2IH=4H^{2}O^{2}+2I+C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Fondu avec quatre fois son poids de potasse caustique, l'acide quinique se convertit en acide *carbohydroquinonique*



$$C^{14}H^{6}O^{8},$$

isomère avec les acides oxysalicylique et protocatéchique.

La réaction qui donne naissance à cet acide est la suivante :



$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. quinique.}} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. carbohydro-quinonique.}} + 2H^{2}O^{2} + H^{2}.$$

Enfin, chauffé avec du perchlorure de phosphore, il se transforme en dégageant des torrents d'acide chlorhydrique en chlorure de benzoïle chloré, dédoublable au contact de l'eau bouillante ou des alcalis en acide chlorhydrique et acide monochlorobenzoïque. La réaction s'explique au moyen de l'équation



$$C^{14}H^{12}O^{12} + 5PhCl^{5} = C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2} + 5PhCl^{3}O^{2} + 8HCl.$$

L'acide quinique est monobasique. Sa composition est représentée par la formule



$$C^{14}H^{12}O^{12}.$$

La composition des quinates est exprimée par la formule générale



$$C^{14}H^{11}MO^{12}.$$

La plupart des quinates sont cristallisables.

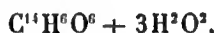
§ 701. La transformation de l'acide quinique en acide benzoïque sous l'influence d'agents réducteurs et particulièrement de l'acide iodhydrique, ainsi que la formation du chlorure de benzoïle chloré par l'action du perchlorure de phosphore, tendent à le faire considérer comme renfermant le noyau benzoïque.

Sa formule



$$C^{14}H^{12}O^{12},$$

qui peut se dédoubler en



$$C^{14}H^{6}O^{6} + 3H^{2}O^{2},$$

permet d'expliquer les modifications qu'il éprouve de la part de certains réactifs, ainsi que la production du phénol et de l'hydrure de salicyle, lorsqu'on le soumet à la distillation.

QUINONE. (Éq. = 108.)

§ 702. Ce composé s'obtient en chauffant soit l'acide quinique libre, soit un quinate avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, étendu de la moitié de son poids d'eau, auquel on ajoute 4 parties de peroxyde de manganèse. La masse se boursoufle, et bientôt il se dégage d'épaisses vapeurs, qui se condensent sous la forme d'aiguilles jaunes. On la purifie par des compressions entre des doubles de papier buvard et la sublimation.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. quinique.}} + O^4 = \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinone.}} + C^2O^4 + 4H^2O^2.$$

Ce corps fond à la température de l'eau bouillante en un liquide jaune, pesant, qui se précipite au fond de l'eau. Son odeur irritante, qui rappelle celle de l'iode, excite le larmoiement.

Le chlore sec le convertit en quinone trichlorée, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{12}HCl^3O^4.$$

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique le transforme en quinone perchlorée, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{12}Cl^4O^4.$$

Ce produit, connu sous le nom de *chloranile*, prend aussi naissance lorsqu'on fait agir un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur beaucoup de matières organiques.

Une dissolution de quinone, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque ou de la potasse caustique, se colore en brun et laisse par l'évaporation une masse noire, qui se redissout dans l'eau bouillante.

En fixant les éléments de l'eau, la quinone se change en *acide quinonique*



$$C^{12}H^6O^6.$$

Les substances réductrices, telles que le gaz sulfureux, conver-

tissent la quinone d'abord en une substance cristallisée, présentant une belle couleur verte, et finalement en hydroquinone incolore. L'acide sulfhydrique qu'on fait arriver dans une dissolution de quinone la colore en rouge; bientôt celle-ci se trouble et laisse déposer un corps floconneux : l'eau retient en dissolution une autre combinaison sulfurée.

L'acide iodhydrique se décompose en présence d'une dissolution de quinone; de l'iode se sépare, et l'on obtient de l'hydroquinone incolore.

La composition de la quinone est exprimée par la formule



$$C^{12}H^{4}O^{4}.$$

§ 703. Les quinones représentent une fonction spéciale; elles dérivent d'une classe particulière de phénols diatomiques, les hydroquinones, par perte de 2 atomes d'hydrogène, mais non pas comme les aldéhydes dérivent des alcools primaires et les acétones des alcools secondaires.

M. Graebe, en représentant l'hydroquinone par la formule



$$C^{12}H^{4}(HO^{2})^{2},$$

admet que, dans l'oxydation de ce corps, les deux atomes d'hydrogène en dehors du radical sont enlevés et qu'il se forme un groupement diatomique $(O^{2}\text{-}O^{2})''$ remplaçant 2 atomes d'hydrogène; de cette façon la quinone devrait être représentée par la formule



$$C^{12}H^{4}(O^{2}\text{-}O^{2}),$$

et rentrerait dans le même type que la benzine



$$C^{12}H^{6}.$$

Et en effet, dans la quinone, il ne reste plus, comme dans les phénols, d'atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux acides ou alcooliques, ce qui ne manquerait pas de se produire si l'un des groupes HO^{2} était respecté et si l'hydrogène était enlevé au noyau principal.

Le cadre restreint de cet Ouvrage ne nous permet pas d'entrer dans plus de développements relativement à l'histoire des quinones. Les personnes qui désireraient entrer plus avant dans

l'étude de ces corps n'auront qu'à consulter les Mémoires très-remarquables que M. Graebe a publiés sur ce sujet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, ainsi que dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Acide protocatéchique. (Éq. = 154.)

§ 704. On connaît deux acides polybasiques se rattachant à la série benzoïque, qui ne diffèrent de l'acide salicylique que par O^2 et $2O^2$ en plus. Le premier a reçu le nom d'*acide protocatéchique*, le second n'est autre que l'*acide gallique*.

L'acide protocatéchique ou *paroxybenzoïque oxygéné*, isomère de l'acide oxysalicylique, prend naissance dans un grand nombre de circonstances. On peut le faire dériver de l'*acide caféique*, qui appartient au groupe cinnamique, par l'action de la potasse fondante. Ce produit se dédouble, en effet, dans ces circonstances, à la manière de l'acide cinnamique, en acides acétique et protocatéchique; c'est ce qu'expriment les deux équations suivantes :



$$\underbrace{C^{18}H^8O^4}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} + H^2,$$



$$\underbrace{C^{18}H^8O^8}_{\text{Acide caféique.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^8}_{\text{Ac. protocatéchique.}} + H^2.$$

La catéchine se dédouble, dans les mêmes conditions, en acide protocatéchique et phloroglucine.

La *lutéoline*, principe colorant de la gaude, et la *maclurine* ou *acide morintannique*, qu'on extrait du bois jaune, se transforment pareillement, sous l'influence de la potasse, en acide protocatéchique et phloroglucine.

§ 705. L'acide protocatéchique, qui s'obtient encore par l'action de la potasse fondante sur la pipérine et l'acide pipérique, se présente sous la forme de lamelles ou de cristaux réunis en gerbes. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent abondamment.

Sa dissolution aqueuse rougit le tournesol; elle prend à l'air

une coloration brune, surtout en présence des alcalis. L'addition de l'acétate de plomb y fait naîtro un précipité blanc, soluble dans l'acide acétique, la potasse et l'ammoniaque.

Les sels de fer au maximum colorent en violet la dissolution aqueuse d'acide protocatéchique. L'acétate de cuivre n'y forme pas immédiatement de précipité ; mais, au bout de quelque temps ou lorsqu'on chauffe, il se sépare une poudre rouge qui so dissout dans l'acide tartrique avec une coloration bleue.

Il se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique et pyrocatéchine; dans les mêmes circonstances, l'acide carbohydroquinonique, qui se confond presque entièrement avec lui par l'ensemble de ses propriétés, se dédouble en acide carbonique et hydroquinone.

La composition de l'acido protocatéchique est exprimée par la formulo



$$C^{14}H^{6}O^{8}.$$

Acide gallique. (Éq. = 170.)

§ 706. Ce composé se prépare soit au moyen de tannin, soit à l'aide de la noix de galle. Il suffit pour cela de faire fermenter une infusion de cette substance à une température de 20 à 30 degrés. Si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs mois, le tannin disparaît complétement, et l'on voit la matière se recouvrir de petits cristaux blanchâtres d'acide gallique. Pour l'en retirer, on laisse dessécher la matière, puis on la reprend par de l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide gallique et l'abandonne par le refroidissement. Si l'on remplace la noix de galle par un extrait de cette substance, la transformation se fait de même, mais d'une manière beaucoup plus lente. D'où il suit qu'il existe dans la noix de galle un ferment particulier capable de produire cette transformation du tannin.

L'action des acides sulfurique et chlorhydrique sur le tannin permet d'obtenir très-promptement de grandes quantités d'acide gallique. Si l'on introduit, en effet, du tannin dans do l'acido sulfuriquo étendu et bouillant tant qu'il peut s'en dissoudre, il se dépose bientôt, par le refroidissement; des cristaux

colorés d'acide gallique. Après les avoir débarrassés d'acide sulfurique par plusieurs cristallisations, on les fait dissoudre dans de l'eau chaude, et l'on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. On lave le précipité, puis on le met en suspension dans de l'eau bouillante à travers laquelle on dirige un excès d'acide sulfhydrique. La liqueur filtrée laisse alors déposer l'acide gallique par le refroidissement, sous la forme de cristaux incolores.

M. Lautemann a reproduit synthétiquement l'acide gallique en faisant agir une solution concentrée de potasse sur l'*acide diiodosalicylique*



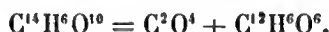
$$C^{14}H^4I^2O^6,$$

décomposant ensuite la liqueur alcaline par un excès d'acide chlorhydrique, filtrant et agitant finalement avec de l'éther. Cette transformation de l'acide salicylique en acide gallique s'explique facilement, l'acide iodé échangeant ses 2 équivalents d'iode contre 2 équivalents d'hydroxyle.

L'acide gallique ainsi produit présente l'identité la plus parfaite avec celui qu'on fait dériver du tannin.

§ 707. L'acide gallique parfaitement pur cristallise soit en longues aiguilles, soit en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inodores; ils possèdent une saveur astringente et faiblement acide; ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties seulement d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

Chauffé entre 210 et 215 degrés, l'acide gallique se dédouble en acide carbonique et *pyrogallol,* phénol triatomique que nous étudierons plus loin, lequel présente, à l'égard de l'acide gallique, une relation semblable à celle qu'on observe entre le phénol et l'acide salicylique; c'est ce qu'exprime, du reste, l'équation



$$C^{14}H^6O^{10} = C^2O^4 + C^{12}H^6O^6.$$

Porté brusquement à la température de 250 degrés, l'acide gallique laisse dégager de l'acide carbonique et de l'eau, tandis qu'il reste une matière noire, douée de propriétés acides, à laquelle on donne le nom d'*acide métagallique.*

A l'abri de l'air, la dissolution d'acide gallique se conserve sans altération. Sous l'influence de l'oxygène, elle s'altère et se

colore rapidement en brun. Cette altération devient plus rapide encore lorsqu'on fait intervenir une substance alcaline.

La solution aqueuse d'acide gallique ne précipite ni les sels des alcalis organiques, ni la gélatine; mais, mélangée avec de la gomme, elle précipite cette dernière substance. L'acide gallique réduit les sels d'or et d'argent.

L'eau de chaux donne, avec l'acide gallique, une coloration bleue qui passe bientôt au vert.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique se transforme par perte de 2 équivalents d'eau en un acide particulier désigné sous le nom d'*acide rufingallique*.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation



$$C^{14}H^{6}O^{10} = C^{14}H^{4}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

Lorsqu'on fait bouillir l'acide rufingallique avec un morceau d'étoffe mordancée à l'alun ou aux sels de fer, on obtient des nuances analogues à celles que fournit la garance.

D'après M. Grimaux, l'acide gallique donnerait naissance à deux dérivés bromés cristallisables, savoir :

Un acide monobromé......... $C^{14}H^{5}Br\,O^{10}$,
Un acide dibromé........... $C^{14}H^{4}Br^{2}O^{10}$.

L'acide azotique le transforme à l'ébullition en acide oxalique.

La composition de l'acide gallique est exprimée par la formule



$$C^{14}H^{6}O^{10}.$$

D'après le mode de production de l'acide gallique, que nous avons indiqué plus haut, on voit qu'il existe entre ce produit et l'acide salicylique des relations analogues à celles qu'on observe entre l'acide succinique et l'acide tartrique.

§ 708. Les chlorures des radicaux d'acide engendrent, par leur contact avec l'acide gallique, des composés qui n'en diffèrent que par la substitution d'un certain nombre d'équivalents du radical à des quantités équivalentes d'hydrogène; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique. M. Nachbaur, à qui l'on doit cette observation, s'est ainsi procuré un *acide triacétyl* et un *acide tétracétylgallique,* ainsi qu'un *acide dibutyrylgallique.*

Le chlorure de benzoïle donne un acide *dibenzoïlgallique.*

Acide ellagique. (Éq. = 338.)

§ 709. Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une infusion de noix de galle, il se sépare un précipité de couleur fauve qui renferme, indépendamment de l'acide gallique, un acide particulier qu'on désigne sous le nom d'*acide ellagique*. Cet acide, qu'on rencontre également dans les bézoards orientaux, est encore connu sous le nom d'acide *bézoardique*.

C'est une poudre légère, d'un jaune pâle, presque insoluble dans l'eau. L'alcool la dissout en la colorant en jaune.

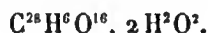
L'acide ellagique se dissout dans la potasse; la solution, qui présente une teinte safranée, s'altère rapidement à l'air.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération.

L'acide azotique le convertit en acide oxalique.

Sous l'influence de la chaleur, il se décompose sans fondre; la masse charbonnée se recouvre d'aiguilles jaunes.

La composition de l'acide ellagique est représentée par la formule



$$C^{28}H^{6}O^{16},\ 2H^{2}O^{2}.$$

Acide tannique ou tannin. (Éq. = 618.)

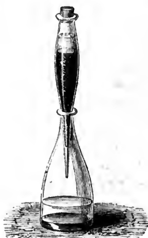
§ 710. On donne ce nom à des substances astringentes très-diverses, précipitant la gélatine et formant avec la peau animale une combinaison imputrescible. Ces produits jouissent en outre de la propriété de faire naître dans les sels de sesquioxyde de fer des précipités bleu noirâtre, employés soit dans la teinture en noir, soit dans la préparation de l'encre.

On rencontre principalement ces produits dans la noix de galle, le café, le cachou, les quinquinas, dans l'écorce de chêne, de sapin, etc.; nous ne nous occuperons ici que du tannin extrait de la noix de galle, et, pour le distinguer des autres variétés, nous le désignerons sous le nom d'acide *gallotannique*, pour rappeler son dédoublement en acide gallique et glucose sous l'influence des acides et des ferments.

Nous ne décrirons pas ici les diverses méthodes employées

pour la préparation de l'acide gallotannique : nous nous bornerons à faire connaître le procédé fort simple décrit par M. Pelouze, qui consiste à traiter la noix de galle dans l'appareil de déplacement imaginé par M. Robiquet. Cet appareil se compose d'une allonge en verre (*fig.* 40), munie d'un bouchon à sa partie supérieure, et qui par sa partie inférieure repose sur une carafe ordinaire. On introduit dans cette allonge de la noix de galle réduite en poudre grossière, et pour que celle-ci ne puisse pas s'écouler par la douille de l'entonnoir, on y dispose une mèche de coton. On verse sur la noix de galle de l'éther saturé d'eau; celle-ci dissout le tannin, tandis que l'éther, dont la tension est assez considérable à la température ordinaire, presse sur ce liquide et accélère la filtration. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin tombent goutte à goutte dans la carafe et se séparent bientôt en deux couches distinctes : l'une, très-fluide et éthérée, occupe la partie supérieure; l'autre, pesante, visqueuse et de couleur brune, occupe le fond du vase : c'est une dissolution saturée de tannin. On évapore cette dernière dans le vide ou dans une étuve; on obtient alors, sous forme d'un résidu spongieux, très-brillant, légèrement jaunâtre, du tannin parfaitement pur, dont la saveur, franchement astringente, est dépourvue d'amertume; 100 parties de noix de galle donnent, par cette méthode, jusqu'à 40 pour 100 de tannin.

Fig. 40



§ 711. A l'état de pureté, le tannin de la noix de galle se présente sous la forme d'une matière amorphe, incolore et dépourvue d'odeur. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution d'acide gallotannique se conserve à l'abri de de l'air. Au contact de ce fluide, elle se colore promptement.

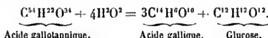
Chauffé au bain d'huile, à la température de 215 degrés, ce

composé se transforme en acide carbonique et en un produit cristallisé en longues aiguilles blanches, qui n'est autre que l'*acide pyrogallique ;* on obtient un résidu brun foncé.

L'acide gallotannique forme dans les sels de peroxyde de fer un précipité bleu noirâtre qu'on emploie dans la composition de l'encre et qui sert de base aux teintures en noir. Versé dans une dissolution d'albumine ou de gélatine, il produit un abondant précipité floconneux, ce qui le fait employer dans la clarification de certains liquides. Fait-on macérer une peau animale dans une solution de tannin, cet acide est absorbé rapidement en formant avec cette dernière une combinaison imputrescible. De là l'emploi de ce produit pour le tannage des peaux.

Suivant Berzélius, les acides minéraux énergiques forment avec l'acide tannique des combinaisons fort solubles dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide gallotannique en prenant une coloration jaune. Si l'on chauffe la liqueur, elle prend une couleur pourpre et dégage de l'acide sulfureux ; étendu, cet acide le convertit à l'ébullition en acide gallique et glucose ; cette réaction s'explique au moyen de l'équation



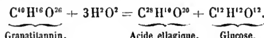
$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Acide gallotannique.}} + 4H^2O^2 = \underbrace{3C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La composition de l'acide tannique est exprimée par la formule



$$C^{54}H^{22}O^{34}.$$

Le tannin extrait de l'écorce de la racine de grenadier se dédouble, sous l'influence des acides, à la manière de l'acide gallotannique, en glucose et en acide ellagique ou bézoardique, ainsi que l'exprime l'équation



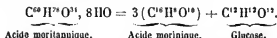
$$\underbrace{C^{40}H^{16}O^{26}}_{\text{Granatitannin.}} + 3H^2O^2 = \underbrace{C^{28}H^{10}O^{20}}_{\text{Acide ellagique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

§ 712. On rencontre dans le bois jaune un acide analogue au tannin, et de plus homologue de ce dernier, dont la composition est exprimée par la formule



$$C^{60}H^{28}O^{34}.$$

Celui-ci se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant, en un nouvel acide homologue de l'acide gallique et en glucose, à la manière du tannin. Cette réaction s'explique facilement à l'aide de l'équation

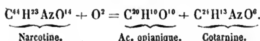


$$\underbrace{C^{60}H^{28}O^{34}}_{\text{Acide moritannique.}}, 8HO = 3(\underbrace{C^{16}H^{8}O^{10}}_{\text{Acide morinique.}}) + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

§ 713. On donne aux principes immédiats extraits de l'écorce de différents végétaux, qui jouissent de la propriété de se colorer au contact de l'air, le nom de *phlobaphènes*, dérivé des deux mots grecs φλοιός, écorce, et βαφή, couleur.

Acide opianique. (Éq. = 226.)

§ 714. Je ne terminerai pas ce Chapitre sans vous dire quelques mots d'un produit qui se rattache à la série aromatique : je veux parler de l'acide opianique. Ce composé, dont on doit la découverte à MM. Liebig et Wöhler, prend naissance lorsqu'on oxyde la narcotine par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou d'oxyde puce de plomb. Il se forme en outre, dans cette circonstance, un composé basique désigné sous le nom de *cotarnine*, dont nous n'avons pas à nous occuper ici. Ce dédoublement s'explique au moyen de l'équation



$$\underbrace{C^{44}H^{23}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + O^{2} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Ac. opianique.}} + \underbrace{C^{24}H^{13}AzO^{6}}_{\text{Cotarnine.}}.$$

L'acide opianique cristallise en prismes minces, souvent groupés concentriquement et enchevêtrés.

Il est incolore. Sa saveur est amère et sa réaction faiblement acide. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 140 degrés sans perte de poids. Chauffé à l'air, il répand des vapeurs dont l'odeur rappelle celle de la vanille.

Sous l'influence d'une chaleur prolongée, l'acide opianique éprouve une modification profonde sans que, toutefois, sa composition soit altérée.

Après refroidissement, il reste mou pendant très-longtemps. Peu à peu, il durcit et devient opaque sans prendre de texture cristalline ; l'eau bouillante refuse alors de le dissoudre.

Les corps oxydants, tels que l'acide nitrique, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de plomb ou de bichromate de potasse, le bichlorure de platine, etc., le convertissent en *acide hémipinique*



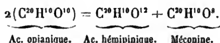
$$C^{20}H^{10}O^{12}.$$

L'hydrogène naissant le transforme en *méconine*



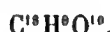
$$C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Chauffé avec un grand excès de potasse caustique, l'acide opianique se dédouble en acide hémipinique et méconine, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{2(C^{20}H^{10}O^{10})}_{\text{Ac. opianique.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{12}}_{\text{Ac. hémipinique.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{8}}_{\text{Méconine.}}$$

Chauffé à 100 degrés en vases clos avec plusieurs fois son poids d'une dissolution saturée d'acides iodhydrique ou chlorhydrique, il se dédouble en iodure ou chlorure de méthyle et en *acide méthylnoropianique*



$$C^{18}H^{8}O^{10}.$$

L'acide sulfurique concentré le transforme, à 180 degrés, en une matière colorante qui produit sur les étoffes mordancées, soit à l'alumine, soit aux sels de fer, toutes les teintes de la garance. Lorsqu'on chauffe cette substance avec précaution, une portion se sublime en flocons orangés, mais la majeure partie se carbonise.

L'acide sulfureux dissout l'acide opianique en le transformant en *acide opianosulfureux*.

L'acide sulfhydrique n'agit pas à froid sur l'acide opianique ; mais lorsqu'on fait passer ce gaz dans une solution de cet acide, maintenue à 76 degrés, elle se trouble et laisse déposer un précipité floconneux présentant l'apparence du soufre précipité. On désigne ce produit sous le nom d'*acide sulfopianique*.

L'ammoniaque réagit également sur l'acide opianique et donne naissance à deux amides parfaitement définies.

§ 715. L'acide opianique peut être considéré comme le dérivé diméthylé de l'homologue d'un acide gallique



$$C^{14}H^{4}O^{10},$$

appartenant à la série cinnamique, l'*acide noropianique*



$$C^{16}H^{6}O^{10}.$$

En effet, on a

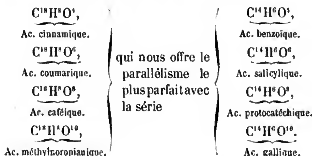


$$\underbrace{C^{16}H^{6}O^{10}}_{\text{Ac. noropianique.}} - H^{2} + 2C^{2}H^{3} = \underbrace{C^{16}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{10}}_{\text{Ac. opianique.}} = C^{20}H^{10}O^{10}.$$

Cet acide noropianique n'a, jusqu'à présent, été l'objet d'aucune étude. On en connaît deux dérivés méthylés, l'acide opianique dont je viens de vous faire connaître les propriétés principales et un composé intermédiaire, l'acide *méthylnoropianique* dont nous avons indiqué plus haut le mode de formation.

Le perchlorure de fer fait naître dans la dissolution de ce dernier une coloration d'un bleu foncé que l'ammoniaque fait passer au rouge. L'acide nitrique le transforme en un dérivé nitré.

L'acide méthylnoropianique présente la composition de l'acide gallique de la série cinnamique. En effet, on a



$C^{18}H^{8}O^{4}$, Ac. cinnamique.	qui nous offre le parallélisme le plus parfait avec la série	$C^{14}H^{6}O^{4}$, Ac. benzoïque.
$C^{18}H^{8}O^{6}$, Ac. coumarique.		$C^{14}H^{6}O^{6}$, Ac. salicylique.
$C^{18}H^{8}O^{8}$, Ac. caféique.		$C^{14}H^{6}O^{8}$, Ac. protocatéchique.
$C^{18}H^{8}O^{10}$, Ac. méthylnoropianique.		$C^{14}H^{6}O^{10}$. Ac. gallique.

La composition de l'acide opianique est représentée par la formule



$$C^{20}H^{10}O^{10}.$$

ACIDE OXUVITIQUE. (Éq. = 196.)

§ 716. MM. Oppenheim et Pfaff ont obtenu tout récemment un acide isomère de l'acide méthylnoropianique en faisant agir le chloroforme sur le mélange d'*éther sodacétique* et d'*éther acétyloacétique monosodé*, qui prend naissance dans l'action réciproque du sodium et de l'éther acétique.

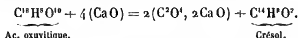
La réaction assez vive qui s'établit entre 1 molécule de chloroforme et 2 molécules d'éther acétyloacétique monosodé donne naissance à l'éther d'un acide ayant pour formule



$$C^{18}H^8O^{10},$$

et qu'on peut isoler par la saponification de cet éther. Cet acide ne différant de l'acide *uvitique* que par 2 molécules d'oxygène en plus a reçu le nom d'*acide oxuvitique*.

Chauffé avec un excès de chaux, il se dédouble en acide carbonique et *crésol*, ainsi que l'exprime l'équation



$$\underbrace{C^{18}H^8O^{10}}_{\text{Ac. oxuvitique.}} + 4(CaO) = 2(C^2O^4, 2CaO) + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Crésol.}}.$$

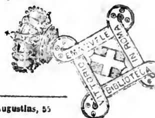
On sait, d'après les recherches de M. Baeyer, que l'acide uvitique fournit dans les mêmes circonstances du toluène pur



$$C^{14}H^8,$$

ce qui fixe très-nettement la constitution de l'acide précédent.

En faisant agir sur l'éther acétyloacétique sodé des corps analogues au chloroforme et du chloroforme sur des éthers sodés analogues aux précédents, on devra obtenir toute une série de composés analogues à celui dont nous venons d'indiquer la formation.



FIN DU TOME DEUXIÈME.

1038. Paris. — Imp. de GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55



BERTHELOT, Membre de l'Institut, **COULIER**, Pharmacien principal de l'armée, et **D'ALMEIDA**, Professeur de Physique au lycée Henri IV. — **Vérification de l'aréomètre de Baumé.** In-8; 1873.................. 2 fr.

Le désaccord existant entre les aréomètres de Baumé, fournis par les constructeurs de cet instrument, crée à l'industrie et au commerce des difficultés graves, notamment pour la livraison des glycerines. Sur la demande de nombreux fabricants, MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida se sont chargés de la vérification de l'aréomètre de Baumé, et ont consigné, dans le Mémoire que nous annonçons, le résultat de leur travail. Voici les divisions du Mémoire : I. *Définition donnée par Baumé des points fixes de son aréomètre.* — II. *Poids du litre de la solution type et Table.* — III. *Documents* : (A) Préparation de la liqueur salée, et pesées relatives à sa densité. (B) Calcul du poids apparent de 1 litre de la solution salée de Baumé, pesé dans l'air sec à 12°, 5 et sous la pression de 760 millimètres, avec des poids de laiton. (C) Calcul de la Table de l'aréomètre. (D) Construction et vérification des vases d'un litre.

INSTITUT DE FRANCE. — **Recueil de Mémoires, Rapports et Documents relatifs à l'observation du passage de Vénus sur le Soleil.** In-4, avec 6 planches, dont 3 en chromolithographie; 1874........... 12 fr. 50 c.

Ce Recueil contient : 1° Documents officiels relatifs à la mission de l'Académie, à la constitution de sa Commission et à son fonctionnement; 2° Mémoires, Rapports et Documents qu'elle a suscités et recueillis dans la période qui a précédé le départ des Observateurs.

JAMIN (J.), Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique et à la Faculté des Sciences de Paris. — **Petit Traité de Physique**, à l'usage des Établissements d'instruction, des aspirants aux Baccalauréats et des candidats aux Écoles du Gouvernement. In-8, avec 686 figures dans le texte et un spectre en couleur; 1870. (Ouvrage complet.)...... 8 fr.

Depuis le commencement de ce siècle, la Physique a été renouvelée dans son ensemble; aussi ne peut-on qu'approuver l'Auteur du *Petit Traité de Physique* d'avoir, même dans un livre élémentaire, exposé cette science au point de vue des théories nouvelles. Dès les premiers mots, l'Auteur démontre que la Chaleur est un mouvement moléculaire, et cette idée guide ensuite le lecteur dans toutes les expériences et les explique. La Terre et les aimants n'étant que des solénoïdes, on fait dépendre le Magnétisme de l'Électricité. L'Acoustique montre dans leurs détails les vibrations longitudinales, transversales, circulaires et elliptiques, elle prépare à l'Optique. Cette dernière Partie enfin est l'étude des vibrations de toute sorte qui se produisent dans l'éther; les interférences et la polarisation sont expliquées de la manière la plus élémentaire, et la Théorie vibratoire est rendue accessible à tous. Un tel mode d'enseignement est appelé à rendre un réel service aux élèves en les délivrant de ce que les savants ont abandonné, en élevant leur esprit jusqu'à de plus hautes conceptions, en leur montrant l'ensemble philosophique d'une science déjà très-avancée et qui semble toucher à son terme.

---

1 35 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

